

11 августа

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Пардовский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 127, № 5

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

	Стр.
Б. Б. Венков. Об алгебрах когомологий некоторых классифицирующих пространств . . . . .	943
А. Е. Гельман. Теоремы о неявных абстрактных функциях и вопросы устойчивости для операторных уравнений . . . . .	945
В. Н. Гольдберг. О нелинейных смешанных задачах для уравнений гиперболического типа . . . . .	949
И. И. Данилюк. О задаче с косой производной для общей квазилинейной эллиптической системы первого порядка . . . . .	953
Б. М. Макаров. О проблеме моментов в некоторых функциональных пространствах . . . . .	957
Ю. И. Неймарк. О допустимости линеаризации при исследовании устойчивости . . . . .	961
В. А. Плисс. О числе периодических решений уравнения с полиномиальной правой частью . . . . .	965
А. В. Погорелов. Одна теорема о бесконечно малых изгибаниях общих выпуклых поверхностей . . . . .	969
З. И. Рехлицкий. Признаки ограниченности решений дифференциальных уравнений с непрерывным запаздыванием аргумента в банаховом пространстве . . . . .	971
В. А. Скворцов. Взаимоотношение между общим интегралом Данжуа и тотализацией $(T_{2s})_c$ . . . . .	975
В. А. Топоногов. Римановы пространства, содержащие прямые линии . . . . .	977

#### ГИДРОМЕХАНИКА

Б. И. Давыдов. К статистической теории турбулентности . . . . .	980
С. А. Регнер. Нестационарная задача магнитной гидродинамики для полупространства . . . . .	983
Ф. И. Франкль. Об одной возможной системе уравнений релятивистской газодинамики с учетом излучения и поглощения света . . . . .	987

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Б. А. Друянов. Предельное равновесие пластически неоднородного клина . . . . .	990
--	-----

А. М. Балдин и Б. Б. Говорков. Проверка дисперсионных соотношений для фоторождения  $\pi$ -мезонов . . . . . 99  
 И. Б. Боровский и В. В. Шмидт. Исследование температурной зависимости тонкой структуры основного рентгеновского  $K$ -края поглощения Fe . . . . . 99  
 В. Н. Жигулов и Е. А. Ромищевский. О взаимодействии потоков проводящей среды с магнитным полем Земли . . . . . 100

## ГЕОФИЗИКА

Б. А. Тареев. О свободной конвекции в глубоководных впадинах океанов . . . . . 100

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. Золотов и А. И. Курочкин. Дегидратация гипса в ультразвуковом поле . . . . . 100  
 ХИМИЯ

Н. В. Агеев и В. Ш. Шехтман. Некоторые закономерности образования соединений рения с переходными металлами . . . . . 101  
 К. А. Андрианов и В. В. Астахин. Синтез некоторых триэтилсилоксиалюминатов . . . . . 101  
 Г. Л. Гальченко, А. Н. Корнилов, Б. И. Тимофеев и С. М. Скуратов. Стандартная энталпия образования окиси бора . . . . . 101  
 Н. С. Домбровская и Е. А. Алексеева. Семикомпонентная взаимная система из 16 солей Li, Na, Rb, Tl || Rg, Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  в расплавах . . . . . 101  
 Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов и В. А. Дорохов. Эфиры тиобороганических кислот и некоторые их превращения . . . . . 101  
 Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белянский. Теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом, хлороформом и этилтрихлорацетатом в присутствии пентакарбонила железа . . . . . 102  
 Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О каталитической деструктивной гидрополимеризации изобутилен-водородных смесей . . . . . 102

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. Боресков и А. О. Василевич. Механизм изотопного обмена в молекулярном водороде на платиновых пленках . . . . . 103  
 В. И. Гольданский. Туннельные переходы между системами, описываемыми потенциальными кривыми Морзе . . . . . 103  
 Ю. П. Китаев, Г. К. Будников и А. Е. Арбузов. Полярографическое изучение стереоизомерных превращений некоторых семи- и тиосемикарбазонов в растворах . . . . . 104  
 Б. М. Козырев и А. И. Ривкинд. Парамагнитный резонанс в растворах комплексных солей меди . . . . . 104  
 В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Перенос энергии возбуждения и сенсибилизация химических реакций при радиолизе растворов ароматических азосоединений . . . . . 104  
 Лю Шоу-жун и С. И. Жданов. О восстановлении нитрат-ионов в присутствии ионов лантана в малой концентрации . . . . . 104  
 А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье и Г. Н. Шапкин. О теплотах переноса комплексов  $[\text{Cd}^{++}\text{Ag}^{\square}]$ ; в кристаллах  $\text{AgBr}+\text{CdBr}_2$  . . . . . 105  
 Е. С. Рудаков. О взаимосвязи физико-химических характеристик полярных жидкостей . . . . . 105  
 П. Я. Сивер. Взаимное влияние диффузионных потоков в многокомпонентных системах . . . . . 105  
 М. В. Смирнов и Н. Я. Чукреев. Окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Be}^{+}/\text{Be}^{++}$  в расплаве хлоридов щелочных металлов . . . . . 106  
 Г. С. Ходаков и П. А. Ребиндер. Исследование тонкого диспергирования кварца и влияния добавок жидкостей на этот процесс . . . . . 106  
 1070

## ГЕОЛОГИЯ

А. Б. Гуревич. О нижнекаменноугольных отложениях Белгород-Обоянского района . . . . . 1074  
 А. И. Иванов и Л. П. Пирожников. Возраст щелочно-ультраосновных вулканических образований севера Сибирской платформы . . . . . 1078  
 И. Н. Красилова. Стратиграфия и пелециподы верхнего силура и нижнего девона Северо-Восточного Прибалхашья . . . . . 1081  
 В. П. Курочка. О границе между нижним кембрием и ордовиком Приднестровья . . . . . 1085  
 М. Ф. Мирчинк, Н. А. Крылов, А. И. Летавин и Я. П. Маловицкий. Основные черты мезо-кайнозойского развития юга Европейской части СССР . . . . . 1089  
 Ф. С. Моисеенко. Некоторые черты глубинного строения Центрального Казахстана и размещение рудных месторождений . . . . . 1092

А. С. Нехорошев. К вопросу о теории действия гейзеров . . . . . 1096

## ИВОВЕДЕНИЕ

А. Ш. Галстян. Об активности ферментов и интенсивности дыхания почвы . . . . . 1099

## ЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. Дорофеев. Об олигоценовой флоре с. Козюлино в устье р. Томи . . . . . 1103  
Г. А. Чернов. О нижнедевонском моллюске *Hercynella* на западном склоне  
Полярного Урала . . . . . 1106

## СТОЛОГИЯ

В. Н. Шалумович. Применение ультрафиолетовой и люминесцентной микро-  
скопии к изучению структур слизистых оболочек придаточных пазух носа 1110

## ИКРОБИОЛОГИЯ

М. Н. Бехтерева и И. Г. Колесникова. Непрерывный процесс ферментации  
*Actinomyces lavendulae* в проточной среде . . . . . 1114  
В. Н. Шапошников и Т. Б. Казанская. Взаимосвязь между химическим соста-  
вом фракций соевой муки и образованием стрептомицина у *Actinomyces*  
*Streptomicini* . . . . . 1117

## ИОФИЗИКА

Н. В. Козлова. Влияние местного фракционированного воздействия рентге-  
новскими лучами на течение регенерационного процесса поперечнопо-  
лосатой мышечной ткани . . . . . 1121  
С. П. Ярмonenко и Р. Г. Костяновский. Действие метил-бис-( $\beta$ -хлор-этил)-амина  
(*HN*2) на лягушек в условиях зимней спячки . . . . . 1125

## ИОХИМИЯ

Д. И. Сапожников, З. М. Эйдельман, Н. В. Бажанова и О. Ф. Попова. Тормо-  
жение гидроксиламином световой реакции при превращении ксанто-  
филлов . . . . . 1128

## ИАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

Л. П. Чельцова. О делении клеток при регенерации корня одуванчика . . . . . 1132

## ИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. С. Авдонин и Н. А. Колосова. О непосредственном влиянии реакции среды  
на растения . . . . . 1136  
Т. И. Капралова. Сравнительное исследование некоторых особенностей  
стадийного развития красного клевера . . . . . 1140

## CONTENTS

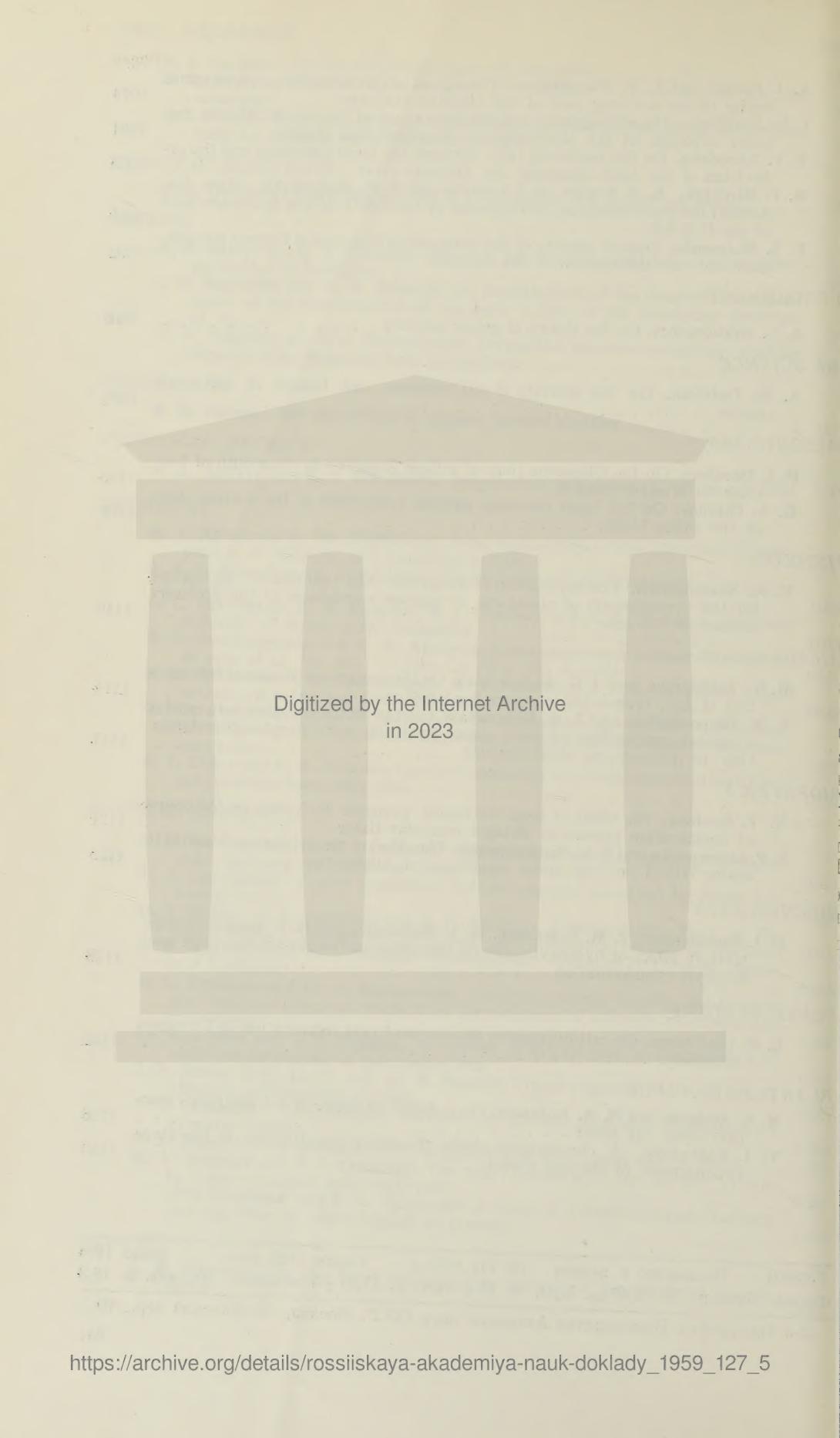
## MATHEMATICS

## Pages

B. B. Venkov. Cohomology algebras for some classifying spaces . . . . . 943  
A. E. Gel'man. Theorems on implicit abstract functions and problems of stabili-  
lity for operator equations . . . . . 945  
V. N. Gol'dberg. On nonlinear mixed problems for hyperbolic equations . . . . . 949  
I. I. Daniliuk. On the oblique derivative problem for the general quasilinear  
elliptical system of the first order . . . . . 953  
B. M. Makarov. The problem of moments in some functional spaces . . . . . 957  
Iu. I. Neimark. On the permissibility of linearisation in studying stability . . . . . 961  
V. A. Pliss. The number of periodical solutions to equations whose right-hand  
member is a polynomial . . . . . 965  
A. V. Pogorelov. A theorem on infinitesimal flexures of general convex surfaces . . . . . 969  
Z. I. Rekhlitskii. Tests for the boundedness of solutions to differential equations  
having a continuously lagging argument in Banach space . . . . . 971  
V. A. Skvortsov. Interrelation between Danjoi's general integral and totaliza-  
tion  $(T_{2s})_0$  . . . . . 975  
V. A. Toponogov. Rimannean spaces containing straight lines . . . . . 977  
939

	Page
<b>FLUID MECHANICS</b>	
B. I. Davydov. On the statistical theory of turbulence . . . . .	9
S. A. Regir. Non-stationary problem of magnetic hydrodynamics for the semispace . . . . .	9
F. I. Frankl'. A possible system of relativistic gas-dynamic equations with allowance for emission and absorption of light . . . . .	9
<b>THEORY OF ELASTICITY</b>	
B. A. Druianov. Limit equilibrium of a plastically inhomogeneous wedge . . . . .	9
<b>PHYSICS</b>	
A. M. Baldin and B. B. Govorkov. Check of the dispersion relations for the photo-production of $\pi$ -mesons . . . . .	9
I. B. Borovskii and V. V. Schmidt. An investigation of the temperature dependence of the fine structure of the main $K$ -edge in the absorption spectrum of Fe . . . . .	9
V. N. Zhigulev and E. A. Romishevskii. Interaction between conducting medium fluxes and the magnetic field of the Earth . . . . .	9
<b>GEOPHYSICS</b>	
B. A. Tareev. Free convection in abyssal oceanic cavities . . . . .	100
<b>TECHNICAL PHYSICS</b>	
V. A. Zolotov and A. I. Kurochkin. Dehydration of gypsum in ultrasonic field	100
<b>CHEMISTRY</b>	
N. V. Ageev and V. Sh. Shekhtman. Some regularities in the formation of compounds of rhenium and transition metals . . . . .	101
K. A. Andrianov and V. V. Astakhin. The synthesis of some (triethylsiloxy) alkoxy-titans . . . . .	101
G. L. Gal'chenko, A. N. Kornilov, B. I. Timofeev and S. M. Skuratov. Standard enthalpy of boron oxide formation . . . . .	101
N. S. Dombrovskaya and E. A. Alexeeva. Seven-component reciprocal system of 16 salts of Li, Na, Rb, $Tl \parallel Br$ , Cl, $NO_3$ , $SO_4$ in melts . . . . .	101
B. M. Mikhailov, T. K. Kozminskaya, N. S. Fedotov and V. A. Dorokhov. Organothioboric esters and their transformations . . . . .	101
R. Kh. Freidlina and A. B. Beliavskii. Telomerization of ethylene with carbon tetrachloride, chloroform and ethylchloracetate in the presence of iron pentacarbonyl . . . . .	102
J. T. Eidus and B. K. Nefedov. Catalytic destructive hydropolymerization of isobutylene-hydrogen mixtures . . . . .	102
<b>PHYSICAL CHEMISTRY</b>	
G. K. Boreskov and A. O. Vasilevich. Mechanism of isotopic exchange in molecular hydrogen on platinum films . . . . .	103
V. I. Gol'danskii. Tunnel transitions between systems described by Morse potential curves . . . . .	103
Ju. P. Kitaev, G. K. Budnikov and A. E. Arbuzov. Polarographic study of the tautomerism of certain semicarbazones and thiosemicarbazones in solutions . . . . .	103
B. M. Kozyrev and A. I. Rivkind. Paramagnetic resonance in complex copper salt solutions . . . . .	104
V. A. Kronhaus and Kh. S. Bagdasarian. Excitation energy transfer and the sensitization of chemical reactions on the radiolysis of aromatic azocompounds in solution . . . . .	104
Lu Shou-zhun and S. I. Zhdanov. Reduction of nitrate ions in the presence of small concentrations of lanthanum ions . . . . .	104
A. N. Murin, B. G. Lurie and G. N. Shapkin. Transfer heats of $[Cd^{++}Ag\Box]$ complexes in $AgBr + CdBr_2$ crystals . . . . .	105
E. S. Rudakov. Interrelation between the physico-chemical characteristics of polar liquids . . . . .	105
P. J. Siver. Mutual influence of diffusion flows in multicomponent systems . . . . .	105
M. V. Smirnov and N. J. Chukreev. The redox potential of the $Be^+Be^{++}$ system in a melt of alkali metal chlorides . . . . .	106
G. S. Khodakow and P. A. Rehbinder. A study of a fine dispersion of quartz and the effect of added liquids on process . . . . .	106
<b>GEOLGY</b>	
	1070

	Pages
A. I. Ivanov and L. P. Pirozhnikov. The age of alkali-ultrabasic volcanogenic bodies of the northern part of the Siberian platform . . . . .	1078
I. N. Krasilova. The stratigraphy and the Pelecypoda of the Upper Silurian and lower devonian of the North-Eastern Near-Balkhash region . . . . .	1081
V. P. Kurochka. On the bordering layer between the lower cambrian and the ordovician of the land adjoining the Dniester river . . . . .	1085
M. F. Mirchink, N. A. Krylov, A. I. Letavin and J. P. Malovitskii. Main features of the meso-cainozoic development of the South of the European part of the U.S.S.R . . . . .	1089
F. S. Moiseenko. Certain aspects of the deep-seated structure of Central Kazakhstan and the distribution of ore deposits . . . . .	1092
<b>DROGEOLOGY</b>	
A. S. Nekhoroshev. On the theory of geyser activity . . . . .	1096
<b>SOIL SCIENCE</b>	
A. Sh. Galstian. On the activity of soil enzymes and therate of soil respiration . . . . .	1099
<b>LEONTOLOGY</b>	
P. I. Dorofeev. On the Oligocene flora of village Kozulino in the mouth of Tom river in Western Siberia . . . . .	1103
G. A. Chernov. On the lower devonian mollusc Hercynella at the western slope of the Polar Urals. . . . .	1106
<b>ISTOLOGY</b>	
V. N. Shalumovich. The application of ultraviolet and luminescent microscopy for the investigation of structures of mucous membranes of the accessory sinuses of the nose . . . . .	1110
<b>MICROBIOLOGY</b>	
M. N. Bekhtereva and I. G. Kolesnikova. On the continuous process of fermentation of <i>Act. lavandulae</i> in a running medium . . . . .	1114
V. N. Shaposhnikov and T. B. Kazanskia. On the mutual relation between the chemical composition of soya meal, fractions and streptomycin formation in <i>Actinomyces streptomycini</i> . . . . .	1117
<b>TOPHYSICS</b>	
N. V. Kozlova. The effect of local fractioned exposure to X-rays on the course of regeneration process in striated muscular tissue . . . . .	1121
S. P. Larmonenko and P. G. Kostianovskii. The effect of methyl-bis-( $\beta$ -chlorethyl)-amine (HN2) on frogs under conditions of hibernation . . . . .	1125
<b>OCHEMISTRY</b>	
D. I. Sapozhnikov, Z. M. Eidel'man, N. V. Bazhanova and O. F. Popova. The inhibitory effect of hydroxylamine on the photoreaction in the course of xanthophyll transformation . . . . .	1128
<b>PLANT ANATOMY</b>	
L. P. Chel'tsova. On cell-division in the course of ract regeneration in <i>Taraacum officinale</i> . . . . .	1132
<b>PLANT PHYSIOLOGY</b>	
N. S. Avdonin and N. A. Kolosova. On a direct influence of the medium's reaction upon the plant . . . . .	1136
T. I. Kapralova. A comparative study of certain peculiarities in the stage development of the red clover . . . . .	1140



Digitized by the Internet Archive  
in 2023

Б. Б. ВЕНКОВ

ОБ АЛГЕБРАХ КОГОМОЛОГИЙ НЕКОТОРЫХ КЛАССИФИЦИРУЮЩИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком Л. С. Понtryaginом 9 IV 1959)

В недавней работе Е. Голод (2) доказал важную теорему о том, что алгебра когомологий  $H^*(G, Z_p)$  для конечной  $p$ -группы  $G$  имеет конечное число образующих. Его доказательство индуктивное, оно основано на изучении спектральной последовательности Хокшилда—Серра. В настоящей заметке дается более простое доказательство этой теоремы; оно получено из рассмотрения другой спектральной последовательности, при этом получаются более общие результаты. В частности, доказывается конечность числа образующих в алгебре  $H^*(G, Z_p)$ , если  $G$  является дискретной подгруппой полной линейной группы  $GL(n, C)$  (например,  $G$  изоморфно представима целочисленными матрицами) и если  $H^i(G, Z_p)$  имеют конечный тип.

Напомним основные определения. Пусть  $G$  — группа Ли, не обязательно связная; главное расслоенное пространство  $E_G$  со структурной группой  $G$  называется универсальным для  $G$ , если  $\pi_i(E_G) = 0$  для  $0 \leq i < \infty$ . База универсального расслоенного пространства для  $G$  называется классифицирующим пространством для  $G$  и обозначается через  $B_G$ . Пространства  $E_G$  и  $B_G$  существуют для любой группы  $G$  и определены однозначно с точностью до гомотопического типа, так что  $H^*(B_G, Z_p)$  не зависит от выбора  $B_G$ . Если  $G$  — дискретная группа, то алгебра  $H^*(B_G, Z_p)$  совпадает с алгеброй когомологий  $H^*(G, Z_p)$ . Пусть  $G$  и  $K$  — две группы Ли, тогда гомоморфизм  $\phi: G \rightarrow K$  можно естественно продолжить до отображения  $\tilde{\phi}: B_G \rightarrow B_K$ , так что соответствие  $G \rightarrow B_G$  есть ковариантный функтор. Если  $K$  связна и  $\phi$  — вложение, то  $\tilde{\phi}$  можно выбрать так, чтобы оно было проекцией расслоенного пространства со слоем  $K/G$ . Это расслоение дает спектральную последовательность со вторым членом  $I_2^{p, q} = H^p(B_K, H^q(K/G, Z_p))$ , сходящуюся к группе, ассоциированной с  $H(B_G, Z_p)$ , которая снабжена некоторой фильтрацией. Нам нужна будет также другая спектральная последовательность, у которой второй член равен  $\Pi_2^{p, q} = H^p(B_G, H^q(K, Z_p))$  и которая сходится к группе, ассоциированной с  $H(K/G, Z_p)$  (см. (1), § 22). Здесь также предполагается, что  $G$  — замкнутая подгруппа  $K$  и  $K$  связна. В этих предположениях коэффициенты обеих спектральных последовательностей образуют постоянные пучки. Напомним еще результат А. Бореля (1) о том, что алгебра  $H^*(B_{U(n)}, Z_p)$  для унитарной группы  $U(n)$  есть алгебра полиномов  $Z_p[y_1, \dots, y_n]$ , порожденная элементами  $y_i$  степеней  $2i$ . Из спектральной последовательности I вытекает, что такой же будет и алгебра  $H^*(B_X, Z_p)$  для полной линейной группы  $X = GL(n, C)$  над полем комплексных чисел  $C$ .

Теорема 1. Пусть  $G$  — замкнутая подгруппа полной линейной группы  $X = GL(n)$ . Если группы  $H^i(B_G, Z_p)$  для  $0 \leq i \leq (2n)^2$  имеют конечный тип, то алгебра  $H^*(B_G, Z_p)$  имеет конечное число образующих.

**Доказательство.** Из спектральной последовательности II для  $X$  вытекает, что группы  $H^i(X/G, Z_p)$  имеют конечный тип ( $0 \leq i \leq \leq (2n)^2$ ), следовательно, алгебра  $H^*(X/G, Z_p)$  имеет конечное число образующих. Отсюда вытекает, что в спектральной последовательности I, рассматриваемой для  $G$  и  $X$ , второй член  $I_2 = Z_p[y_1, \dots, y_n] \otimes H^*(X/G, Z_p)$  есть алгебра с конечным числом образующих; по лемме 1 из <sup>(2)</sup> алгебры  $I_i$ ,  $i \geq 2$ , как производные алгебры с конечным числом образующих, также имеют конечное число образующих; следовательно и  $I_\infty = I_{4n^2+1}$  имеет конечное число образующих, а тогда и алгебра  $H^*(B_G, Z_p)$  порождена конечным числом образующих. Теорема доказана.

**Следствие 1.** Если  $G$  — произвольная компактная группа Ли, то алгебра  $H^*(B_G, Z_p)$  имеет конечное число образующих.

**Следствие 2.** Если  $G$  — дискретная подгруппа полной линейной группы  $GL(n, C)$  и группы  $H^i(G, Z_p)$  имеют конечный тип для  $0 \leq i \leq \leq (2n)^2$ , то алгебра  $H^*(G, Z_p)$  имеет конечное число образующих.

**Следствие 3.** Для любой конечной группы  $G$  алгебра  $H^*(G, Z_p)$  имеет конечное число образующих.

**Теорема 2.** В условиях теоремы 1 ряд Пуанкаре для алгебры  $H^*(B_G, Z_p)$  есть рациональная функция со знаменателем  $\prod_k (1 - t^k)^{\alpha_k}$ , где

$$\sum_k \alpha_k \leq n.$$

**Доказательство.** Так как  $H^*(B_G, Z_p)$  имеет конечное число образующих, то ряд Пуанкаре  $\chi(B_G, t)$  есть рациональная функция со знаменателем  $\prod_k (1 - t^k)^{\alpha_k}$  (см. <sup>(2)</sup>). Неравенство  $\sum_k \alpha_k \leq n$  непосредственно вытекает из спектральной последовательности I; действительно,

$$\chi(I_2, t) = \chi(Z_p[y_1, \dots, y_n] \otimes H^*(X/G, Z_p), t) = \frac{P(t)}{(1 - t^2) \dots (1 - t^{2n})},$$

где  $P(t)$  — полином. Так как ряд  $\chi(B_G, t)$  мажорируется рядом  $\chi(I_2, t)$ , то при  $0 \leq t < 1$   $\chi(B_G, t) \leq \chi(I_2, t)$ . Это и дает указанное неравенство.

Ленинградское отделение  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
2 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Вогел, Ann. Math., 57, 115 (1953). <sup>2</sup> Е. Голод, ДАН, 125, № 4 (1959).

А. Е. ГЕЛЬМАН

ТЕОРЕМЫ [О НЕЯВНЫХ АБСТРАКТНЫХ ФУНКЦИЯХ И ВОПРОСЫ  
УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 IV 1959)

И. В работе доказана теорема 1 (и 1а) о существовании неявной функции в иных предположениях, чем это делается обычно (см. (1)). Указаны качественные свойства этой функции, эффективно оценена область существования и построена мажоранта.

С помощью этих результатов в теореме 2 (2а и 2б) изучен вопрос о решении  $u(\varphi)$  системы операторных уравнений

$$L(u) = \omega(u), \quad A(u) = \varphi; \quad (1)$$

здесь также получены как количественные, так и качественные результаты.

Теорема 1 (1а) применима к решению многих задач, возникающих для уравнений, зависящих от параметра.

Теорема 2 (2а, 2б) применима к широкому классу задач, где требуется установить факт наличия некоторых свойств решения системы (1), если известны свойства решения  $\tilde{u}(\varphi, y)$  системы

$$L(\tilde{u}) = y, \quad A(\tilde{u}) = \varphi.$$

Из теорем 1 и 2 как частные случаи вытекают многие известные теоремы теории нелинейных дифференциальных уравнений, например, теоремы Ляпунова об устойчивости и условной устойчивости (для некритического случая) (2), теорема Пуанкаре о существовании периодического решения (3), ряд теорем из работ (4, 5) и др.

Получен также ряд новых результатов.

II. Будем называть замкнутую область  $A$ , расположенную в положительном квадранте плоскости  $\lambda OX$ , областью типа  $\mathfrak{A}$ , если из  $(\lambda_0, x_0) \in A$  и  $0 \leq \lambda \leq \lambda_0, 0 \leq x \leq x_0$  следует  $(\lambda, x) \in A$ .

Лемма 1. Пусть функция  $\Phi(\lambda, x)$ , заданная на области  $A$  типа  $\mathfrak{A}$ , удовлетворяет в ней следующим условиям:

1.  $\Phi(\lambda, x)$  непрерывна по обеим аргументам.
2.  $\Phi(\lambda, x)$  строго возрастает по  $\lambda$  и возрастает по  $x$ .
3.  $\Phi(0, x) = 0$ .

Тогда существуют положительные числа  $\bar{\lambda}$  и  $\bar{x}$  такие, что в промежутке  $[0, \bar{\lambda}]$  уравнение

$$x = \Phi(\lambda, x)$$

имеет единственное решение  $x = x(\lambda)$ , удовлетворяющее условию  $x(\lambda) < \bar{x}$ ; функция  $x(\lambda)$  непрерывная, строго возрастающая и  $x(0) = 0$ .

Лемма 1а. Пусть выполнены все условия леммы 1. Введем обозначения:

1.  $X = \sup \{x'\}$ , где  $\{x'\}$  — множество положительных чисел, удовлетворяющих условиям: а) существует строго возрастающая функция

$\lambda = \lambda(x)$ , заданная на промежутке  $[0, x']$  и удовлетворяющая на нем уравнению  $x = \Phi(\lambda, x)$ ; б) из  $x \in [0, x']$  следует  $(\lambda(x), x) \in A$ .

2.  $\Lambda = \sup_{0 \leq x < X} \lambda(x)$ .

Тогда  $\Lambda$  есть наибольшее возможное значение для  $\bar{\lambda}$  в лемме 1:  $\Lambda = \sup \bar{\lambda}$ , а  $X$  — соответствующее ему значение  $\bar{x}$ .

Нетрудно видеть, что точка  $(\Lambda, X)$  либо есть бесконечно удаленная точка, либо лежит на границе области  $A$ , либо  $X$  есть точка, в которой функция  $\lambda(x)$  достигает своего первого максимума, а  $\Lambda = \lambda(X)$ .

Лемма 1б. Пусть выполнены все условия леммы 1 и, кроме того, функция  $\Phi(\lambda, x)$  выпукла вниз по  $x$ . Тогда в обозначениях леммы 1а:

1.  $\Lambda$  и  $X$  суть конечные числа.

2.  $\Lambda = \sup_{(\lambda(x), x) \in A} \lambda(x)$ ;  $X = x(\Lambda)$ .

Определение. Пусть  $\Phi, \mathfrak{G}, Z$  — метрические пространства и оператор  $\Omega(\varphi, y)$  отображает  $\Phi \times \mathfrak{G}$  в  $Z$ . Будем называть верхней (или липшицевой) производной оператора  $\Omega$  по  $y$  в точке  $(\varphi_0, y_0)$  предел

$$\overline{\Omega}'_y(\varphi_0, y_0) = \lim_{\substack{\lambda \rightarrow 0 \\ x \rightarrow 0}} \sup_{\substack{\rho_{\Phi}(\varphi_0, \varphi) < \lambda, \rho_{\mathfrak{G}}(y_2, y_0) < x \\ \rho_y(y_1, y_0) < x, y_1 \neq y_2}} \frac{\rho_z[\Omega(\varphi, y_2) - \Omega(\varphi, y_1)]}{\rho_y(y_2, y_1)}.$$

Очевидно утверждение: для того чтобы оператор  $\Omega(\varphi, y)$  имел верхнюю (липшицеву) производную по  $y$  в точке  $(\varphi_0, y_0)$ , необходимо и достаточно, чтобы он удовлетворял условию Липшица по  $y$  в окрестности этой точки.

Теорема 1. Пусть:

1.  $\Phi$  и  $\mathfrak{G}$  — метрические пространства.

2. Оператор  $\Omega(\varphi, y)$  отображает  $\Phi \times \mathfrak{G}$  в  $\mathfrak{G}$ .

3. Существует точка  $(\varphi_0, y_0) \in \Phi \times \mathfrak{G}$  такая, что  $y_0 = \Omega(\varphi_0, y_0)$ .

4. Оператор  $\Omega(\varphi, y_0)$  непрерывен в точке  $\varphi_0$ .

5. Существует  $\overline{\Omega}'_y(\varphi_0, y_0)$ , причем  $\overline{\Omega}'_y(\varphi_0, y_0) < 1$ .

6. Существует  $Y$  — полное метрическое пространство, образованное элементами пространства  $\mathfrak{G}$  и имеющее метрикой метрику пространства  $\mathfrak{G}$ , такое, что: а)  $\Omega(\Phi, Y) \subset Y$ ; б)  $y_0 \in Y$ .

Тогда существуют числа  $\bar{\lambda} > 0, \bar{x} > 0$  и единственный оператор  $y(\varphi)$ , отображающий  $\bar{\lambda}$ -окрестность точки  $\varphi_0$  в  $\bar{x}$ -окрестность точки  $y_0$  пространства  $\mathfrak{G}$  и удовлетворяющий в этой окрестности уравнению  $y = \Omega(\varphi, y)$ .

Оператор этот непрерывен в точке  $\varphi_0$  и отображает ее упомянутую  $\bar{\lambda}$ -окрестность в  $Y$ .

Теорема 1а. Пусть:

1. Оператор  $\Omega$  удовлетворяет всем условиям теоремы 1.

2.  $A$  — область типа  $\mathfrak{A}$  на плоскости метрик  $\rho_{\Phi}(\varphi_0, \varphi) \rho_{\mathfrak{G}}(y_0, y)$ , в которой оператор  $\Omega(\varphi, y)$  удовлетворяет условию Липшица по  $y$  и  $\rho_{\mathfrak{G}}[\Omega(\varphi, y_0), \Omega(\varphi_0, y_0)]$  ограничена.

3.  $l$  — промежуток, содержащий все точки области  $A$ , лежащие на оси  $\rho_{\Phi}(\varphi_0, \varphi)$ .

4.  $f(\lambda)$  — заданная на  $l$  непрерывная, строго возрастающая функция такая, что  $f(0) = 0$  и  $\sup_{\rho_{\Phi}(\varphi_0, \varphi) < \lambda} \rho_{\mathfrak{G}}[\Omega(\varphi, y_0), \Omega(\varphi_0, y_0)] \leq f(\lambda)$ .

5.  $F(\lambda, x)$  — заданная на  $A$  непрерывная, возрастающая по обеим переменным функция такая, что

$$F(0, 0) = 0, \sup_{\rho_{\Phi}(\varphi_0, \varphi) < \lambda, \rho_{\mathfrak{G}}(y_2, y_0) < x} \frac{\rho_y[\Omega(\varphi, y_2), \Omega(\varphi, y_1)]}{\rho_{\mathfrak{G}}(y_2, y_1)} \leq F(\lambda, x).$$

6.  $x(\lambda)$  — то решение уравнения

$$x = \frac{f(\lambda)}{1 - F(\lambda, x)},$$

существование которого доказано в лемме 1.

7.  $\Lambda$  и  $X$  — числа, найденные для  $x(\lambda)$  по лемме 1а.

Тогда:

1. В формулировке теоремы 1 можно положить  $\bar{x} = X$ ,  $\bar{\lambda} = \Lambda$ .

2. Имеет место неравенство

$$\rho_y [y_0, y(\varphi)] \leq x [\rho_{\Phi} (\varphi_0, \varphi)].$$

Теорема 2. Пусть:

1. Операторы  $A$ ,  $L$ ,  $\omega$  заданы на пространстве  $U$ ;  $\Phi = A(U)$  и  $\mathfrak{G} = L(U)$  — метрические пространства.

2. Существует  $u_0 \in U$  такое, что  $L(u_0) = \omega(u_0)$ .

3. Существует пространство  $\tilde{Y}$ , обладающее следующими свойствами: а)  $Y \subset U$ ; б)  $u_0 \in \tilde{Y}$ ; в) операторы  $A$  и  $L$  отображают  $\tilde{Y}$  на  $\Phi$  и полное метрическое пространство  $Y$  (с той же метрикой, что и  $\mathfrak{G}$ ) (соответственно), так что их прямое произведение отображает  $\tilde{Y}$  на  $\Phi \times Y$  и это отображение взаимно-однозначно, т. е. существует оператор  $B(\varphi, y)$ , отображающий  $\Phi \times Y$  на  $\tilde{Y}$ ; г) оператор  $\omega$  отображает  $\tilde{Y}$  в  $Y$ .

4. Оператор  $B(\varphi, y)$  отображает  $\Phi \times \mathfrak{G}$  в  $U$  и непрерывен в точке  $(\varphi_0, y_0) = [A(u_0), L(u_0)]$ .

5. Оператор  $\Omega = \omega B$  удовлетворяет условиям 4 и 5 теоремы 1.

Тогда:

1. Существуют числа  $\bar{\lambda} > 0$ ,  $\bar{x} > 0$  и единственный оператор  $u(\varphi)$ , отображающий  $\bar{\lambda}$ -окрестность точки  $\varphi_0$  в  $U$  и удовлетворяющий в этой окрестности уравнениям

$$L[u(\varphi)] = \omega[u(\varphi)], \quad A[u(\varphi)] = \varphi$$

и неравенству

$$\rho_{\mathfrak{G}} [L(y_0), L(u(\varphi))] < \bar{x}.$$

2. Оператор этот отображает упомянутую  $\bar{\lambda}$ -окрестность точки  $\varphi_0$  в  $\tilde{Y}$  и непрерывен в этой точке.

3. За числа  $\bar{\lambda}$  и  $\bar{x}$  могут быть приняты числа  $\Lambda$  и  $X$ , найденные в теореме 1а.

Теорема 2а. Пусть выполнены все условия теоремы 2 и для системы уравнений (1) имеет место теорема единственности решения.

Тогда существует оператор  $u(\varphi)$ , отображающий указанную в теореме 2 окрестность точки  $\varphi_0$  в  $U$  и удовлетворяющей на ней системе (1). Оператор этот отображает упомянутую окрестность точки  $\varphi_0$  в  $\tilde{Y}$  и непрерывен в этой точке\*.

Теорема 2б. Пусть:

1. В теореме 2  $\mathfrak{G}$  есть метрическое пространство непрерывных отображений связного пространства  $T$  в метрическое пространство  $Z$ , причем

$$\rho_{\mathfrak{G}}(y_1, y_2) = \sup_{t \in T} \rho_z [y_1(t), y_2(t)].$$

\* Если  $U$  — метрическое пространство, то из теоремы 1а и 2 легко получить оценки для  $\rho_U [u_0, u(\varphi)]$  и  $\rho_U [B(\varphi, u_0), u(\varphi)]$ .

2. Выполнены все условия теоремы 2.

3. Существует  $t_0 \in T$  такое, что

$$\Omega(\varphi, y_1) \mid_{t=t_0} = \Omega(\varphi, y_2) \mid_{t=t_0}$$

для всякого  $\varphi \in \Phi$  и  $y_1, y_2 \in \mathfrak{G}$ .

Тогда справедливо утверждение теоремы 2а.

Ленинградский электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило  
17 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. А. Люстерник, В. И. Соболев, Элементы функционального анализа, М.—Л., 1951. <sup>2</sup> А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, Л.—М., 1935. <sup>3</sup> Poincagé, Acta math., **13** (1890). <sup>4</sup> O. Regge, Math. Zs., **29**, N. 1 (1928). <sup>5</sup> E. Picard, J. d. Math. (1890).

В. Н. ГОЛЬДБЕРГ

О НЕЛИНЕЙНЫХ СМЕШАННЫХ ЗАДАЧАХ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ  
ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 IV 1959)

1<sup>0</sup>. В настоящей заметке содержатся теоремы существования, единственности и непрерывной зависимости от начальных условий дважды непрерывно дифференцируемого в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1 = \{0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq 1\}$  решения уравнения

$$u_{xx} - u_{tt} + a(x, t)u_x + b(x, t)u_t + c(x, t)u = -e(x, t) - \mu F(x, t, u, u_x, u_t), \quad (1)$$

удовлетворяющего при  $x = i$  ( $i = 0, 1$ ) краевым условиям]

$$A_i u_x + B_i u_t + C_i u + g_i(t) + \mu f_i(t, u, u_x, u_t) = 0 \quad (2)$$

и при  $t = 0$  начальным условиям

$$u(x, 0) = \varphi_0(x, \mu), \quad u_t(x, 0) = \varphi_1(x, \mu). \quad (3)$$

Частный случай задачи (1) — (3) был рассмотрен в заметке автора <sup>(1)</sup>.

2<sup>0</sup>. В дальнейшем всюду предполагается, что  $A_i, B_i, C_i$  — постоянные и  $B_i - (-1)^i A_i \neq 0$  ( $i = 0, 1$ ); функции  $g_i(t) \in C_1[0, 1]$ ; функции  $f_i(t, u, u_x, u_t)$  произвольные, дважды непрерывно дифференцируемые по  $t, u, u_x, u_t$  в области  $G_0 = \{0 \leq t \leq 1, -\infty < u, u_x, u_t < \infty\}$ ; функция,  $F(x, t, u, u_x, u_t)$  произвольная, дважды непрерывно дифференцируемая по  $x, t, u, u_x, u_t$  в области  $G = G_0 \times [0 \leq x \leq 1]$ ; коэффициенты уравнения (1) принадлежат пространству  $C_3(\bar{\Pi}_1)$ ; свободный член  $e(x, t) \in C_1(\bar{\Pi}_1)$ ;  $\mu$  — параметр и  $|\mu| \leq 1$ .

В пространстве  $C_k[ab]$  ( $k \geq 1$ ) введем норму  $\|y\|_k = \max_{x \in [ab]} \sum_{i=0}^k |y^{(i)}(x)|$ . Пусть при достаточно малых  $\mu$  функции  $\varphi_i(x, \mu) \in C_3[0, 1]$  и существуют такие функции  $\varphi_i(x) \in C_3[0, 1]$ , что  $\|\varphi_i(x, \mu) - \varphi_i(x)\|_3 \rightarrow 0$  при  $\mu \rightarrow 0$ .

3<sup>0</sup>. Будем предполагать, что при  $x = i$  ( $i = 0, 1$ ) и достаточно малых  $\mu$  функции  $\varphi_i(x, \mu)$  удовлетворяют условиям согласования\*:

$$A_i \varphi_0'(i, \mu) + B_i \varphi_1(i, \mu) + C_i \varphi_0(i, \mu) + g_i(0) + \mu f_i(0, \varphi_0(i, \mu), \varphi_0'(i, \mu), \varphi_1(i, \mu)) = 0; \quad (4)$$

\* Выполнение условий согласования необходимо для существования решения, дважды непрерывно дифференцируемого в  $\bar{\Pi}_1$ . В настоящей заметке рассматриваются только такие решения смешанных задач.

$$\begin{aligned}
& A_i \varphi_1'(i, \mu) + B_i \varphi_0''(i, \mu) + a(i, 0) \varphi_0'(i, \mu) + b(i, 0) \varphi_1'(i, \mu) + \\
& + c(i, 0) \varphi_0(i, \mu) + e(i, 0) + \mu F[i, 0, \varphi_0(i, \mu), \varphi_1(i, \mu)] \} + \\
& + C_i \varphi_1(i, \mu) + g_i'(0) + \mu \left[ \frac{\partial f_i}{\partial t} \right]_{t=0}^{x=i} + \mu \left[ \frac{\partial f_i}{\partial u} \right]_{t=0}^{x=i} \varphi_1(i, \mu) + \\
& + \mu \left[ \frac{\partial f_i}{\partial u_x} \right]_{t=0}^{x=i} \varphi_1'(i, \mu) + \mu \left[ \frac{\partial f_i}{\partial u_t} \right]_{t=0}^{x=i} \{ \varphi_0'(i, \mu) + a(i, 0) \varphi_0'(i, \mu) + \\
& + b(i, 0) \varphi_1(i, \mu) + c(i, 0) \varphi_0(i, \mu) + e(i, 0) + \\
& + \mu F[i, 0, \varphi_0(i, \mu), \varphi_1(i, \mu)] \} = 0. \tag{5}
\end{aligned}$$

40. Введение функции  $v(x, t) = u(x, t) - \varphi_0(x, \mu) - t\varphi_1(x, \mu)$  редуцирует задачу (1) — (3) к следующей задаче относительно функции  $v(x, t)$ :

$$\begin{aligned}
& v_{xx} - v_{tt} + a(x, t) v_x + b(x, t) v_t + c(x, t) v = \\
& = -e(x, t, \mu) - F_1(\mu, x, t, v, v_x, v_t); \tag{6}
\end{aligned}$$

$$A_i v_x + B_i v_t + C_i v + g_i(t, \mu) + f_i(\mu, t, v, v_x, v_t) = 0 \text{ при } x = i \ (i = 0, 1); \tag{7}$$

$$v(x, 0) \equiv 0, \quad v_t(x, 0) \equiv 0 \text{ при } 0 \leq x \leq 1. \tag{8}$$

Будем обозначать через  $\tilde{z}(x, t)$  продолжение с сохранением класса  $(2)$  произвольной функции  $z(x, t) \in C_1(\bar{\Pi}_1)$ , определенной в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$ , в прямоугольник  $-1 \leq x \leq 2, 0 \leq t \leq 1$ .

Через  $\tilde{F}_1(\mu, x, t, v, v_x, v_t)$  обозначим продолжение с сохранением класса функции  $F_1(\mu, x, t, v, v_x, v_t)$  в область  $\tilde{G} = G_0 \times [-1 \leq x \leq 2]$ . Пусть  $\tilde{C}_2(\bar{\Pi}_1)$  — множество функций из пространства  $C_2(\bar{\Pi}_1)$ , удовлетворяющих условиям  $s(x, 0) \equiv 0, s_t(x, 0) \equiv 0$  при  $0 \leq x \leq 1$ .

50. Редукция задачи (6) — (8).

Лемма 1. Если функция  $v(x, t) \in \tilde{C}_2(\bar{\Pi}_1)$  есть решение задачи (6) — (8) в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$  при  $\mu = \tilde{\mu}$ , то существует такая функция  $\psi(x) \in C_1[-1, 2]$ , что

$$\begin{aligned}
v(x, t) &= \frac{1}{2} \left\{ \int_{x-t}^{x+t} r(\xi, 0, x, t) \psi(\xi) d\xi + \right. \\
&+ \left. \int_0^t d\tau \int_{x-t+\tau}^{x+t-\tau} r(\xi, \tau, x, t) [e(\xi, \tau, \tilde{\mu}) + \tilde{F}_1(\tilde{\mu}, \xi, \tau, \tilde{v}, \tilde{v}_x, \tilde{v}_t)] d\xi \right\} \tag{9}
\end{aligned}$$

где  $(x, t)$  — произвольная точка прямоугольника  $\bar{\Pi}_1$  и  $r(\xi, \tau, x, t)$  — функция Римана оператора  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \tilde{a}(x, t) \frac{\partial}{\partial x} + \tilde{b}(x, t) \frac{\partial}{\partial t} + \tilde{c}(x, t)$ .

Введем обозначения:  $\phi_0(x) = \psi(x)$  при  $x \in [-1, 0]$  и  $\phi_1(x) = \psi(x)$  при  $x \in [1, 2]$ . Подставляя правую часть уравнения (9) в (7), получим

$$\phi_i = P_i \phi_i + D_i(\tilde{\mu}, v) \phi_i \quad (i = 0, 1), \tag{10}$$

где  $P_i$  — интегральные операторы Вольтерра второго рода и  $D_i(\mu, v)$  — некоторые нелинейные операторы, свойства которых указаны в 60 (мы не выписываем операторы  $D_i(\mu, v)$  из-за их громоздкости).

Лемма 2. Пусть при  $\mu = \tilde{\mu}$  существуют такие функции  $v(x, t) \in \tilde{C}_2(\bar{\Pi}_1)$ ,  $\phi_0(x) \in C_1[-1, 0]$ ,  $\phi_1(x) \in C_1[1, 2]$ , что:

1)  $\phi_i^{(j)}(i) = 0$  ( $i, j = 0, 1$ );

2) функции  $v(x, t)$ ,  $\phi_0(x)$ ,  $\phi_1(x)$  и функция  $\psi(x)$ , равная  $\phi_0(x)$  при  $x \in [-1, 0]$ , равная 0 при  $x \in [0, 1]$  и равная  $\phi_1(x)$  при  $x \in [1, 2]$ , удовлетворяют уравнениям (9), (10).

Тогда функция  $v(x, t)$  есть решение задачи (6) — (8) в прямоугольнике при  $\mu = \tilde{\mu}$ .

6°. Теорема существования решения задачи (6) — (8).  
айдется такое число  $\mu_0 > 0$ , что при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_0$ , в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$  существует решение задачи (6) — (8).

Доказательство. В пространстве  $\overset{0}{C}_2(\bar{\Pi}_1)$  введем норму:

$$\|v\|_{2, \bar{\Pi}_1} = \max_{\bar{\Pi}_1} \sum_{i=0}^2 \left| \frac{\partial^{(i)} v}{\partial x^{i_1} \partial t^{i_2}} \right|.$$

означим через  $T_L = \{v \in \overset{0}{C}_2(\bar{\Pi}_1), \|v\|_{2, \bar{\Pi}_1} \leq L\}$ . При любом фиксированном  $v \in T_L$  оператор  $D_0(\mu, v)$  переводит пространство  $C_1[-1, 0]$  в себя в каждом шаре  $S_N = \{\phi \in C_1[-1, 0], \|\phi\|_1 \leq N\}$  удовлетворяют условиям  $\|D_0(\mu, v)\phi\|_1 \leq \gamma_0(\mu, L)$ ,  $\|D_0(\mu, v)\phi - D_0(\mu, v)\bar{\phi}\|_1 \leq \gamma_1(\mu, L)\|\phi - \bar{\phi}\|_1$ , где числа  $\gamma_j(\mu, L) > 0$  не зависят от выбора элемента  $v \in T_L$  и  $\gamma_j(\mu, L) \rightarrow 0$  при  $\mu \rightarrow 0$  ( $j = 0, 1$ ). Оператор  $D_1(\mu, v)$  обладает аналогичными свойствами в пространстве  $C_1[1, 2]$  при любом фиксированном  $v \in T_L$ .

Можно доказать существование такого числа  $\mu_0(L) > 0$ , что для любых  $v \in T_L$  и  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_0(L)$ , уравнение (10) при  $i = 0$  имеет решение  $\phi_0(x, \mu, v)$  в некотором шаре  $S_{l_0}$  пространства  $C_1[-1, 0]$  (3). Аналогично при любых  $v \in T_L$  и  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_0(L)$ , уравнение (10) при  $i = 1$  имеет решение  $\phi_1(x, \mu, v)$  в некотором шаре  $S_{l_1}$  пространства  $C_1[1, 2]$ .

Существует число  $\mu_1(L)$ ,  $0 < \mu_1(L) \leq \mu_0(L)$ , такое, что при любых  $v \in T$  и  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_1(L)$ :

- 1) решение каждого из уравнений (10) единственно в шаре  $S_{l_0}$ ;
- 2)  $\phi_i^{(j)}(i, \mu, v) = 0$  ( $i, j = 0, 1$ ) и, следовательно, функция  $\phi(x, \mu, v)$ , определяемая через функции  $\phi_i(\mu, x, v)$  способом, использованным для определения функции  $\phi(x)$  из леммы 2, принадлежит пространству  $C_1[-1, 2]$ .

3) для любых  $v_1, v_2 \in T_L$

$$\|\phi_i(x, \mu, v_1) - \phi_i(x, \mu, v_2)\|_1 \leq \gamma_2(\mu, L) \|v_1 - v_2\|_{2, \bar{\Pi}_1},$$

где числа  $\gamma_2(\mu, L) > 0$  и  $\gamma_2(\mu, L) \rightarrow 0$  при  $\mu \rightarrow 0$ .

Найдутся такие числа  $L_0 > 0$  и  $\mu_0 > 0$ , что при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_0$ , оператор

$$\begin{aligned} V(\mu)v = & \frac{1}{2} \left\{ \int_{x-t}^{x+t} r(\xi, 0, x, t) \phi(\xi, \mu, v) d\xi + \right. \\ & \left. + \int_0^t d\tau \int_{x-t+\tau}^{x+t-\tau} r(\xi, \tau, x, t) [\tilde{e}(\mu, \xi, \tau) + \tilde{F}_1(\mu, \xi, \tau, \tilde{v}, \tilde{v}_x, \tilde{v}_t)] d\xi \right\} \end{aligned}$$

будет удовлетворять условиям принципа сжатых отображений в шаре  $T_{L_0}$ . Следовательно, существует единственный элемент  $v_0 \in T_{L_0}$ , удовлетворяющий уравнению  $v_0 = V(\mu)v_0$ . Из леммы 2 следует, что элемент  $v_0$  есть решение задачи (6) — (8).

7°. Теорема единственности решения задачи (6) — (8).  
Решение задачи (6) — (8) единственно в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$  при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_1$ .

Доказательство. Пусть при  $\mu = \tilde{\mu}$ ,  $|\tilde{\mu}| \leq \mu_1$ , существует такое решение  $v_1(x, t)$  задачи (6) — (8), что  $v_1(x, t) \neq v_0(x, t)$  в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$  (функция  $v_1(x, t)$ , очевидно, не принадлежит шару  $T_{L_0}$ ). Обо-

\* Число  $\mu_1$  выбирается специальным образом и  $0 < \mu_1 \leq \mu_0$ .

значим через  $= H \{Q(x, t) \in \bar{\Pi}_1; v_0(Q) \neq v_1(Q)\}$  и  $\alpha = \inf_{Q \in H} \{t\}$ . Если  $\alpha > 0$ , то  $v_1(x, t) \equiv v_0(x, t)$  в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_\alpha$ <sup>\*</sup>. Найдется такое число  $\tau > 0$ , что  $v_1(x, t) \equiv v_0(x, t)$  в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_{\alpha+\tau}$ . Этим исключается случай  $\alpha > 0$ . Случай  $\alpha = 0$  исключается аналогично. Следовательно, множество  $H$  пусто. Теорема доказана.

Замечание. Простые примеры показывают, что решение задачи (6) — (8) может быть неединственным в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$ , если  $B_i - (-1)^i A_i = 0$  хотя бы для одного значения индекса  $i$ .

8<sup>0</sup>. Теорема о непрерывной зависимости решения задачи (1) — (3) от начальных условий. Существуют числа  $c_0 > 0$  и  $\mu_2$ ,  $0 < \mu_2 \leq \mu_1$  такие, что для любых функций  $\lambda_j(x, \mu)$  ( $j = 0, 1$ ), удовлетворяющих условиям:

$\alpha$ )  $\lambda_j(x, \mu) \in C_3[0, 1]$  при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq 1$ ;

$\beta$ ) выполняются условия согласования (4), (5) (вместо  $\varphi_j(x, \mu)$  подставляется  $\lambda_j(x, \mu)$ ) при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq 1$ , имеет место:

1) задача (1) — (3) с начальными условиями  $w(x, 0) = \lambda_0(x, \mu)$ ,  $w_t(x, 0) = -\lambda_1(x, \mu)$  имеет единственное решение  $w(x, t)$  в прямоугольнике  $\bar{\Pi}_1$  при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_2$ , если  $\|\varphi_j(x, \mu) - \lambda_j(x, \mu)\|_3 < C_0$  при  $|\mu| \leq \mu_2$  ( $j = 0, 1$ );

2) для любого  $\varepsilon > 0$  найдется такое число  $\delta(\varepsilon) > 0$ <sup>\*\*</sup>, что  $\|u - w\|_{2, \bar{\Pi}_1} < \varepsilon$  при любом  $\mu$ ,  $|\mu| \leq \mu_2$ , если  $\|\varphi_j(x, \mu) - \lambda_j(x, \mu)\|_3 < \delta(\varepsilon)$  ( $j = 0, 1$ ) при  $|\mu| \leq \mu_2$ .

9<sup>0</sup>. Замечания. Метод, изложенный в настоящей заметке, позволяет доказать:

1) Теоремы существования, единственности и непрерывной зависимости от начальных условий решения нелинейной смешанной задачи (1) — (3) для любого прямоугольника  $\bar{\Pi}_T$  ( $0 < T < \infty$ ) при достаточно малых  $\mu$ . Нелинейные члены, содержащиеся в уравнении (1) и краевых условиях (2), могут иметь вид  $F(\mu, x, t, u, u_x, u_t)$ ,  $f_i(\mu, t, u, u_x, u_t)$ .

В этом случае предполагается, что функции  $f_i(\mu, t, u, u_x, u_t)$  дважды непрерывно дифференцируемы по  $t, u, u_x, u_t$  в области  $0 \leq t \leq T, |\mu| \leq 1, -\infty < u, u_x, u_t < +\infty$  ( $0 < T < \infty$ ) и вместе со всеми производными до второго порядка включительно равномерно стремятся к нулю при  $\mu \rightarrow 0$  в каждой ограниченной области изменения переменных  $t, u, u_x, u_t$ . Функция  $F(\mu, x, t, u, u_x, u_t)$  обладает аналогичными свойствами. Коэффициенты  $A_i, B_i, C_i$  могут быть произвольными функциями  $t$ , однократно непрерывно дифференцируемыми при  $t \in [0, T]$ . В этом случае предполагается, что  $B_i(t) - (-1)^i A_i(t) \neq 0$  при любом  $t \in [0, T]$  и  $i = 0, 1$ .

2) Теоремы существования, единственности и непрерывной зависимости от начальных условий решения линейной задачи ( $\mu = 0$ ) для любого прямоугольника  $\bar{\Pi}_T$  ( $0 < T < \infty$ ).

Исследовательский физико-технический институт  
Горьковского государственного университета  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
27 IV 1959

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Гольдберг, ДАН, 124, № 3, 513 (1959). <sup>2</sup> Г. М. Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления, 1, М.—Л., 1949. <sup>3</sup> М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956.

\* Через  $\bar{\Pi}_\sigma$ ,  $\sigma > 0$ , обозначается прямоугольник  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq \sigma$ .

\*\* Число  $\delta(\varepsilon)$  зависит, вообще говоря, от функций  $\varphi_j(x, \mu)$  и не зависит от выбора функций  $\lambda_j(x, \mu)$ .

И. И. ДАНИЛЮК

ЗАДАЧЕ С КОСОЙ ПРОИЗВОДНОЙ ДЛЯ ОБЩЕЙ КВАЗИЛИНЕЙНОЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком И. Н. Векуа 25 IV 1959)

1. В настоящей работе исследуется задача с наклонной производной для общей квазилинейной эллиптической системы первого порядка с двумя неизвестными функциями  $u$ ,  $v$  на плоскости. Мы рассматриваем комплексную запись этой системы относительно комплекснозначной функции  $w = u + iv$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial z} + \mu_1(z, w) \frac{\partial w}{\partial z} + \mu_2(z, w) \frac{\partial \bar{w}}{\partial \bar{z}} + v(z, w) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1) заданы на топологическом произведении некоторой области  $D$  в плоскости  $z$  на всю комплексную плоскость  $w$  и удовлетворяют условию эллиптичности: для всех  $z \in \bar{D}$  и любого значения  $|w| \leq R$  выполняется неравенство  $|\mu_1| + |\mu_2| \leq \mu_0 < 1$ , где  $\mu_0(R)$  — некоторая постоянная. На границе  $\Gamma$  области  $D$  рассматривается произвольный дифференциальный оператор первого порядка

$$\tilde{\omega}(z, u, v, u_x, u_y, v_x, v_y) \equiv \operatorname{Re} \omega(z, w, w_{\bar{z}}, w_z), \quad (2)$$

где  $\tilde{\omega}$  и  $\omega$  — заданные функции своих аргументов.

Задача F. Определить комплекснозначную функцию  $w$  из класса  $W_p^{(1)}(D)$ ,  $p > 2$ , удовлетворяющую уравнению (1) внутри области  $D$  и краевому условию (2) на границе  $\Gamma$ .

2. Как в линейном случае (1, 2), для исследования задачи F вводится некоторая задача Римана — Гильберта E для некоторой квазилинейной системы с устроенным числом неизвестных функций, краевое условие которой уже не содержит производных от искомых функций. Именно, рассмотрим квазилинейную систему дифференциальных уравнений первого порядка относительно неизвестных  $F_1, F_2, F_3$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial z} + \mu_1(z, F_1) F_2 + \mu_2(z, F_1) \bar{F}_2 + v(z, F_1) = 0, \\ \frac{\partial F_2}{\partial z} + q_1(z, F_1) \frac{\partial F_2}{\partial z} + q_2(z, F_1) \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial \bar{z}} + v_2(z, F_1, F_2) = 0, \\ \frac{\partial F_3}{\partial z} - \bar{F}_2 = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

где для краткости введены обозначения:

$$\begin{aligned}
 q_1(z, w) &= [1 - |\mu_2(z, w)|^2]^{-1} \mu_1(z, w), \\
 q_2(z, w) &= -[1 - |\mu_2(z, w)|^2]^{-1} \mu_2(z, w) \overline{\mu_1(z, w)}, \\
 \gamma_2(z, F_1, F_2) &= [1 - |\mu_2(z, w)|^2]^{-1} [\gamma_1(z, F_1, F_2) - \mu_2(z, F_1) \overline{\gamma_1(z, F_1, F_2)}], \\
 \gamma_1(z, F_1, F_2) &= \left\{ \left[ \frac{\partial \mu_1}{\partial z} + \frac{\partial \mu_1}{\partial w} F_2 - \frac{\partial \mu_1}{\partial \bar{w}} (\bar{\mu}_1 \bar{F}_2 + \bar{\mu}_2 F_2 + \bar{\gamma}) \right] F_2 + \right. \\
 &\quad + \left[ \frac{\partial \mu_2}{\partial z} + \frac{\partial \mu_2}{\partial w} F_2 - \frac{\partial \mu_2}{\partial \bar{w}} (\bar{\mu}_1 \bar{F}_2 + \bar{\mu}_2 F_2 + \bar{\gamma}) \right] \bar{F}_2 + \\
 &\quad \left. + \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \frac{\partial \gamma}{\partial w} F_2 - \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{w}} (\bar{\mu}_1 \bar{F}_2 + \bar{\mu}_2 F_2 + \bar{\gamma}) \right] \right\}_{w=F_1}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

На основании формул (4) легко проверить, что из условия эллиптичности уравнения (1) следует эллиптичность системы (3): существует постоянная  $q_0(R)$  такая, что для всех  $z \in \bar{D}$  и любого  $|w| \leq R$  выполняется неравенство

$$|q_1(z, w)| + |q_2(z, w)| \leq q_0 < 1. \tag{5}$$

На контуре  $\Gamma$  рассматриваются граничные условия

$$\operatorname{Re} \omega(z, w, w_{\bar{z}}, w_z) = 0, \quad \operatorname{Re} [F_1 - F_3] = 0, \quad \operatorname{Re} [iF_1 + iF_3] = 0. \tag{6}$$

**Задача Е.** Определить обобщенное решение из класса  $W_p^{(1)}(D)$ ,  $p > 2$ , системы (3), удовлетворяющее на  $\Gamma$  краевому условию (6).

Связь между задачами F и E устанавливается теоремой:

**Теорема 1.** Допустим, что коэффициенты уравнения (1) обладают обобщенными производными по  $z$ ,  $w$  и  $\bar{w}$  и что функция  $w = w(z)$  представляет решение задачи F. Тогда три функции  $F_1 \equiv w$ ,  $F_2 \equiv \frac{\partial w}{\partial z}$ ,  $F_3 \equiv \bar{w}$  представляют решение задачи E. Обратно, если система функций  $F_1, F_2, F_3$  представляет решение задачи E, то первая функция  $F_1$  представляет решение задачи F.

Доказательство этой теоремы аналогично доказательству в линейном случае.

3. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением задачи E в следующих предположениях. Краевое условие (2) содержит линейный оператор вида  $\omega(z, w, w_{\bar{z}}, w_z) \equiv a(z) \frac{\partial w}{\partial z} + b(z) w$ , где  $a$  и  $b$  — заданные на  $\Gamma$  непрерывно дифференцируемые функции, причем  $a \neq 0$  в каждой точке контура. Через  $\times$  обозначим индекс функции  $\bar{a}$ , т. е.  $\times = \frac{1}{2\pi} [\arg \bar{a}(z)]_{\Gamma}$ . Как и в линейном случае (2), после элементарных преобразований в односвязной области (в этом случае всегда можно считать  $D$  единичным кругом) задача E приводится к следующему каноническому виду: система (3) примет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} + Q_1(z, \varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial z} + Q_2(z, \varphi) \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \bar{z}} + \tau(z, \varphi) = 0 \tag{7}$$

где  $\varphi$  — трехкомпонентный комплекснозначный вектор;  $\tau(z, \varphi)$  — некоторый вектор, зависящий от всех компонент  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , и

$$Q_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & q_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad Q_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & q_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Краевое условие приведется к виду

$$\operatorname{Re} [g(z) \varphi(z)] = 0, \quad g = \begin{pmatrix} 0 & z^{\times} & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ i & 0 & i \end{pmatrix}, \quad z \in \Gamma. \tag{9}$$

Мы будем поэтому формулировать наши утверждения в терминах системы (7). Пусть вектор  $\tau$  и  $q_i$  удовлетворяют условию Липшица

$$|\tau_i(z, \zeta) - \tau_i(z, \zeta')| \leq \sum_{j=1}^3 A_{ij}(z, R) |\zeta_j - \zeta'_j|, \quad i = 1, 2, 3;$$

$$|q_i(z, \zeta_1) - q_i(z, \zeta_2)| \leq B_i(z, R) |\zeta_1 - \zeta_2|, \quad i = 1, 2,$$

и  $|\zeta_j| \leq R_j$ ,  $j = 1, 2, 3$ ;  $k = 1, 2$ , причем неотрицательные функции  $B_i$ , зависящие, вообще говоря, и от  $z$ , и от  $R$ , принадлежат по  $L_p$ ,  $p > 2$ . Обозначим для краткости  $\alpha_{ij}(R) = \|A_{ij}(z, R)\|$ , а через  $\| \cdot \|$  — норму матрицы  $\|\alpha_{ij}\|$ . Отметим также неравенство  $|\tilde{T}(\rho_1 - \rho_2)| \leq B \|\rho_1 - \rho_2\|_{L_p}$ ,  $p > 2$ ,  $B = \text{const}$ , где  $\tilde{T}$  — оператор вида (10) или (13).

4. Рассмотрим сначала случай неотрицательного индекса:  $\kappa \geq 0$ . Для того чтобы вектор-функция  $\varphi$ , обладающая обобщенной производной  $\partial \varphi / \partial z \in L_p$ ,  $p > 2$ , удовлетворяла краевому условию (9), необходимо и достаточно, чтобы она имела вид (2)

$$T\rho + \Phi = -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[ \frac{\varphi(\zeta)}{\zeta - z} + G(z) \frac{z\varphi(\zeta)}{1 - z\bar{\zeta}} \right] d\sigma_\zeta + \Phi(z), \quad \Phi = \begin{pmatrix} \alpha + i\beta \\ \Phi_2 \\ \alpha - i\beta \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где  $\rho$  — некоторая плотность из  $L_p(D)$ ,  $p > 2$ ;  $\Phi_2(z) = \tilde{i}\alpha z^\kappa + \sum_{k=1}^{\kappa-1} \{\alpha_k(z^k + z^{2\kappa-k}) + i\beta_k(z^k - z^{2\kappa-k})\}$ ;  $\tilde{\alpha}$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  — действительные постоянные, а матрица  $G$  имеет вид

$$G|_F = g^{-1}\bar{g}, \quad G(z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & z^{2\kappa} & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad |z| < 1.$$

Из (10) и (7) получаем нелинейное интегральное уравнение для определения неизвестной плотности  $\rho$

$$+ Q_1(z, T\rho + \Phi) S\rho + Q_2(z, T\rho + \Phi) \bar{S}\rho + \tau_1(z, T\rho + \Phi) \equiv \rho + \Pi\rho = 0, \quad (11)$$

$$Q_1(z, T\rho + \Phi) \Phi' + Q_2(z, T\rho + \Phi) \bar{\Phi}' + \tau(z, T\rho + \Phi) \equiv \tau_1(z, T\rho + \Phi),$$

где через  $S\rho$  обозначен сингулярный оператор  $\partial T\rho / \partial z$ . В силу предположения п. 3 для оператора  $\Pi\rho$  получаем условие

$$\|\Pi\rho - \Pi\rho^{(i)}\| \leq A_p(R) \|\rho - \rho^{(i)}\|, \quad \|\rho^{(i)}\| \leq r, \quad i = 1, 2, \quad (12)$$

где число  $r$  и вектор  $\Phi$  выбираются так, чтобы  $|T\rho_i + \Phi_i| \leq R_i$ . Коэффициент Липшица в (12), зависящий, вообще говоря, от  $\rho$  и от  $R$ , легко выражается через величины, введенные в п. 3:

$$(R) = (M + B) \sum_{i=1}^2 \|B_i\| \cdot \|S\| R_i + q_0(R) \|S\| + B\alpha(R), \quad M = \max_{z \in \bar{D}} |\Phi'|.$$

Запишем уравнение (11) в виде

$$\rho = \tilde{\Pi}\rho + q, \quad \tilde{\Pi}\rho = -\Pi\rho - \Pi 0, \quad g = \Pi 0,$$

где оператор  $\tilde{\Pi}$  удовлетворяет условию (12) с постоянной  $A_p(R)$ . Если теперь  $\|g\| \leq (1 - A_p(R))r$ , то оператор  $-\Pi\rho = \tilde{\Pi}\rho + q$  отображает шар в себя. В силу принципа сжатых отображений уравнение (11) имеет единственное решение в шаре  $\|\rho\| \leq r$ .

Сформулируем полученный результат:

Теорема 2. Допустим, что коэффициенты уравнения (1) и их первые производные удовлетворяют внутри некоторого круга условию Липшица с постоянными из  $L_p(D)$ ,  $p > 2$ . Если  $A_p(R) < 1$ ,  $\|g\| \leq (1 - A_p(R))r$ , то задача F с неотрицательным индексом  $\kappa \geq 0$  всегда имеет и при этом единственное решение при любом фиксированном  $\Phi$ .

Таким образом, как и в линейном случае, мы имеем  $2\kappa + 3$  действительных независимых параметров, определяющих вектор  $\Phi$ .

5. Рассмотрим теперь случай отрицательного индекса:  $\kappa_1 = -\kappa < 0$  ( $\kappa = |\kappa_1|$ ). Из результатов, изложенных в (2), следует, что для того чтобы вектор-функция  $\varphi$ , обладающая обобщенной производной  $\partial\varphi/\partial\bar{z} \in L_p$ ,  $p > 1$ , удовлетворяла условию

$$\operatorname{Re}[g(z)\varphi(z)] = \mathcal{L}, \quad \mathcal{L} = \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad z \in \Pi,$$

где  $\gamma$  — тригонометрический полином порядка не выше  $\kappa - 1$ , необходимо и достаточно, чтобы  $\varphi$  допускала представление

$$\varphi = K\rho + \Psi = -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[ \frac{\rho(\zeta)}{\zeta - z} + \overline{G(\zeta)} \frac{\overline{\rho(\zeta)}}{\zeta(1 - \bar{\zeta}z)} \right] d\sigma_\zeta + \Psi, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \alpha + i\beta \\ 0 \\ \alpha - i\beta \end{pmatrix} \quad (13)$$

где  $G$  имеет тот же смысл (9), что и в формуле (10);  $\kappa = |\kappa_1|$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые действительные постоянные. Будем поэтому искать решения видоизмененной задачи E в виде оператора (13) с некоторым фиксированным вектором  $\Psi$ , неизвестной плотностью  $\rho$  и неизвестной правой частью  $\gamma$  в виде указанного полинома. Подставляя выражение (13) в уравнение (7), получим нелинейное интегральное уравнение

$$\rho + \Pi_1 \rho \equiv \rho + Q_1(z, K\rho + \Psi) S_1 \rho + Q_2(z, K\rho + \Psi) S_1 \rho + \tau(z, K\rho + \Psi) = 0 \quad (14)$$

где через  $S_1 \rho$  обозначен сингулярный оператор  $\partial K\rho/\partial z$ . Применив предыдущие рассуждения к уравнению (14), мы получим следующую теорему

Теорема 3. Допустим, что коэффициенты уравнения (1) и их первые производные удовлетворяют условию Липшица по  $w$  в некотором круге с постоянными, зависящими от  $z$  и от  $R$ , причем по  $z$  они принадлежат  $L_p(D)$ ,  $p > 2$ . Выберем, кроме того, число  $r$  и вектор  $\Psi$  так,

$|K\rho + \Psi| \leq R$  при  $\|\rho\| \leq r$ . Если  $A_p(R) < 1$ ,  $M = 0$ ,  $\|g\| \leq (1 - \tilde{A}_p(R))r$ ,  $\tilde{A}_p(R) = \Pi_1 0$ , и если индекс задачи F отрицателен,  $\kappa_1 = -\kappa < 0$ , то для любого  $\Psi$  существуют, и при этом единственны, тригонометрический многочлен  $\gamma$  порядка не выше  $\kappa - 1$  и решение задачи F с многочленом  $\gamma$  в правой части краевого условия.

Мы видим таким образом, что в этом случае решение задачи зависит от двух произвольных действительных параметров  $\alpha, \beta$ .

Институт гидродинамики Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
9 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Данилюк, ДАН, 122, № 1, 9 (1958). <sup>2</sup> И. И. Данилюк, ДАН, 122, № 2, 175 (1958).

Б. М. МАКАРОВ

О ПРОБЛЕМЕ МОМЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 IV 1959).

В работе <sup>(1)</sup> Пойа доказал, что проблема моментов  $\mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} t^n dg(t)$ , где  $(t)$  — функция ограниченной вариации на всей оси, разрешима при любых  $\mu_n$ , и исследовал неопределенность в выборе функции  $g(t)$ . В настоящей заметке излагается доказательство некоторой общей теоремы, позволяющей единообразным путем установить разрешимость ряда задач, которые могут быть сведены к проблеме моментов в надлежащем выбранном функциональном пространстве.

Рассмотрим локально выпуклое пространство  $X$ , последовательность элементов  $x_n \in X$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) и последовательность чисел  $\mu_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

Проблемой моментов в пространстве  $X$  мы будем называть задачу об отыскании функционала  $f \in X^*$  такого, что

$$f(x_n) = \mu_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Пусть  $X$  — индуктивный предел расширяющейся последовательности  $B$ -пространств  $X_n$  <sup>(4)</sup> и  $S_n$  — замкнутая единичная сфера пространства  $X_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Будем говорить, что последовательность пространств  $X_n$  удовлетворяет условию (F), если при любых  $\lambda_k > 0$  множество  $\lambda_0 S_0 + \lambda_1 S_1 + \dots + \lambda_n S_n$  замкнуто в  $X_{n+1}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

Последовательность пространств  $X_n$  удовлетворяет, в частности, условию (F), если все  $X_n$  рефлексивны или если  $X_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) есть  $B$ -линеал ограниченных элементов <sup>(5)</sup>, стр 211), нормально содержащийся в  $X_{n+1}^*$ . Можно считать также, что последовательность  $X_n$  удовлетворяет условию (F), если  $X$  есть пространство типа  $(\mathcal{L}N^*)$  <sup>(4)</sup>.

Теорема. Пусть  $X$  — индуктивный предел расширяющейся последовательности  $B$ -пространств  $X_n$ , удовлетворяющий условию (F);  $L = \mathcal{L}(\{x_n\}_{n=0}^{\infty})$ , где  $x_n$  линейно независимы, — линейное подмножество  $X$  такое, что  $L_n = L \cap X_n$  конечномерно при любом  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Тогда проблема моментов (1) разрешима при любых  $\mu_n$ .

Замечание 1. Теорема справедлива также, если пространство  $X$  есть сопряженное к ненормируемому полному локально выпуклому метрическому пространству  $Y$ . При этом в формулировке теоремы  $X_n$  следует считать множеством всех линейных функционалов в  $Y$ , непрерывных по  $\beta$ -полунорме. Решение проблемы моментов осуществляется функционалом  $f$ , порожденным элементом пространства  $Y$ :  $f(x) = x(y_0)$ ,  $x \in X = Y^*$ ,  $y_0 \in Y$ .

\* Мы предполагаем, что соотношение упорядоченности в пространстве  $X_n$  и в  $X_{n+1}$  как подмножестве  $X_{n+1}$  одно и то же.

Замечание 2. Сформулированные результаты остаются справедливыми, если существует расширяющаяся последовательность  $B$ -пространства  $\tilde{X}_n$ , удовлетворяющая условию (F), такая, что  $X_n$  есть замкнутое подпространство  $\tilde{X}_n$ , а  $L \subset X$  таково, что  $\tilde{L}_n = L \cap \tilde{X}_n$  конечномерно при любом  $n$  (сама последовательность  $X_n$  при этом условию (F), вообще говоря, не удовлетворяет). Отметим, наконец, что теорема верна и в случае, когда  $X$  есть пространство типа  $(\mathcal{L}F)$ .

Рассмотрим некоторые проблемы моментов в конкретных пространствах.

Пусть  $E$  — замкнутое неограниченное множество евклидова пространства  $R_m$ <sup>\*</sup>. Зафиксируем последовательность положительных функций  $\varphi_n(t)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , определенных и непрерывных для  $t = (t_1, t_2, \dots, t_m) \in E$  и таких, что

$$\varphi_{n-1}(t) \leq C_n \varphi_n(t), \quad t \in E, \quad n = 1, 2, \dots, \\ \overline{\lim_{|t| \rightarrow \infty}} \frac{\varphi_n(t)}{\varphi_{n-1}(t)} = +\infty, \quad n = 1, 2, \dots, \quad |t| = \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + \dots + t_m^2}. \quad (3)$$

Пусть  $X_n$  — пространство всех непрерывных на  $E$  функций  $x(t)$ , удовлетворяющих условию  $\lim_{|t| \rightarrow \infty} \frac{|x(t)|}{\varphi_n(t)} = 0$  с нормой  $\|x\|_{X_n} = \sup_{t \in E} \frac{|x(t)|}{\varphi_n(t)}$ .

Общий вид функционала  $f \in X_n^*$  дается формулой

$$f(x) = \int_E \frac{x(t)}{\varphi_n(t)} d\mu(t),$$

где  $\mu$  — некоторая мера на  $E$ ,  $|\mu(E)| < +\infty$ , или

$$f(x) = \int_E x(t) d\nu(t),$$

где

$$\nu(E_1) = \int_{E_1} \frac{d\mu(t)}{\varphi_n(t)} \quad (3)$$

( $E_1$  — ограниченное измеримое подмножество  $E$ ).

Рассмотрим пространство  $X$  («медленно растущих» на  $E$  функций) — индуктивный предел  $X_n$ . Общий вид функционала в  $X$  дается формулой

$$f(x) = \int_E x(t) d\nu(t),$$

где  $\nu$  есть мера, представимая в форме (3) (с различными  $\mu$ ) при любом  $n = 0, 1, 2, \dots$

В рассматриваемых ниже случаях теорема применима в силу замечания 2. Роль пространства  $\tilde{X}_n$  играет  $KB$ -линеал ограниченных элементов состоящий из всех непрерывных на  $E$  функций  $\tilde{x}(t)$ , удовлетворяющие условию

$$\|\tilde{x}\|_{\tilde{X}_n} = \sup_{t \in E} \frac{|\tilde{x}(t)|}{\varphi_n(t)} < +\infty,$$

нормально содержащийся в силу (2) в  $\tilde{X}_{n+1}$ .

Считая, в частности,  $R_m = R_1 = E$ ,  $\varphi_n(t) = 1 + |t|^{n+1}$  и  $x_n(t) = t^n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , получаем теорему Пойа. Аналогично может быть рас-

\* Можно также считать  $E$  открытым ограниченным множеством.

отрена многомерная проблема моментов в случае  $E = R_m$  или  $E = \{t \in R_m \mid t_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, m\}$ . В случае, когда  $R_m = R_1$ ,  $E = [a, +\infty)$  ( $a > 0$ ),  $\varphi_n(t) = 1 + t^{n+1}$ ,  $x_n(t) = t^n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , из замкнутости в  $X$  множества  $L = \mathcal{L}(\{x_n\}^\infty)$  вытекает, в частности, существование непрерывной, положительной и монотонной на  $E$  функции  $\omega(t)$  такой, что хотя  $\lim_{t \rightarrow \infty} \omega(t) t^n = 0$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , но существует  $\delta_0 > 0$  такое, что

$$\sup_{[a, +\infty)} \omega(t) |1 + \lambda_1 t + \dots + \lambda_N t^N| \geq \delta_0 > 0,$$

сковы бы ни были  $N$  и  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ .

Беря  $R_m = R_1 = E$ ,  $\varphi_n(t) = \frac{1}{1 + V|t|}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $x_n(t) = \varphi_{-1}(t)$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , получаем разрешимость проблемы моментов

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + V|t|} d\nu(t), \quad n = 1, 2, \dots,$$

где  $\nu(t)$  — функция ограниченной вариации на каждом конечном промежутке такая, что интегралы сходятся абсолютно.

В случае, когда  $E = \{a_0, a_1, \dots, a_k, \dots\}$ ,  $a_k \rightarrow \infty$ , функционал появляется мерой, сосредоточенной в точках  $a_k$ . Если  $E \subset R_1$ ,  $\varphi_n = 1 + |t|^{n+1}$ ,  $x_n(t) = t^n$  ( $t \in E$ ),  $n = 0, 1, 2, \dots$ , то, считая, что  $\nu_k$  — мера, сосредоточенная в точке  $a_k$ , получаем разрешимость системы

$$\mu_n = \sum_{k=0}^{\infty} a_k^n \nu_k = \int_{-\infty}^{+\infty} t^n d\nu(t), \quad n = 0, 1, \dots,$$

где  $\nu(t)$  — функция скачков.

Вообще, бесконечная система линейных уравнений

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_{n,k} \nu_k = \mu_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

разрешима при любых правых частях, если, например,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |a_{nk}| = +\infty, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{|a_{nk}|}{1 + |a_{n+1,k}|} = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

При этом ряды слева абсолютно сходятся.

Рассмотрим счетнонормированное пространство  $Y = \bigcap_{n=0}^{\infty} Y_n$ , где  $Y_n$  — пространство всех функций, аналитических в круге  $|z| < n+1$ , непрерывных при  $|z| \leq n+1$ ,  $n$  раз непрерывно дифференируемых на вещественной оси и удовлетворяющих условию

$$\|y\|_{Y_n} = \max_{|z| \leq n+1} |y(z)| + \sum_{k=0}^n \sup_{(-\infty, +\infty)} |t^k y^{(k)}(t)| < +\infty, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Пусть  $x_n \in X = Y^*$  — функционалы, определяемые формулой  $x_n(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} t^n y(t) dt$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Используя замечание 1 к теореме, имеем для произвольных  $\mu_n$

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} t^n y_0(t) dt, \quad \text{где } y_0 \in Y, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Таким образом, как это и было установлено Пойа, диапазон в выборе функции, решающей степенную проблему моментов на всей оси, весьма широк — от функции скачков в произвольной последовательности точек не имеющей предельной точки, до целой функции.

Пусть теперь  $Y$  — пространство всех целых функций с топологией равномерной сходимости на ограниченных множествах. Возьмем  $x_n = \delta_{a_n}^{(k_n)} \in Y^* (\delta^{(p)})$  — производная порядка  $p$  функции Дирака), где  $a_n$  — произвольная последовательность комплексных чисел,  $|a_n| \rightarrow +\infty$ , а  $k_n$  — произвольная последовательность неотрицательных целых чисел. Пользуясь снова замечанием 1, мы можем утверждать существование функции  $y \in Y$  такой, что  $y^{(k_n)}(a_n) = \mu_n$ . В точках  $a_n$  мы могли бы задавать значения любого конечного числа любых производных.

Вообще, если  $(A_{n,k})$  — заданная бесконечная матрица, то, чтобы на-  
шлась целая функция  $y(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k$  с произвольными заданными «эле-  
ментами»  $\mu_n$  ((<sup>3</sup>), стр. 265),  $\mu_n = \sum_{k=0}^{\infty} A_{n,k} c_k$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , необходимо  
и достаточно, чтобы

$$\overline{\lim_{k \rightarrow \infty}} \sqrt[k]{|A_{n,k}|} = \sigma_n < +\infty. \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = +\infty.$$

Все сказанное переносится на случай целых функций нескольких комплексных переменных.

В качестве последнего примера рассмотрим пространство  $Y = D_{[a, b]}$  бесконечно дифференцируемых на всей оси функций с носителем, содержащимся в  $[a, b]$ . Возьмем  $X = D_{[a, b]}$  и  $x_n = \delta_{t_n}^{(n)}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , где  $\{t_n\}$  — произвольное (быть может и плотное) не более чем счетное множество точек интервала  $(a, b)$ . По замечанию 1 к теореме имеем, что проблема моментов  $\varphi^{(n)}(t_n) = \mu_n$ ,  $n = 0, 1, \dots$ , где  $\mu_n$  — произвольная последовательность чисел, а  $\varphi \in D_{[a, b]}$ , всегда разрешима. В точках  $t_n$  можно задавать значения любого числа производных функции  $\varphi$  с тем, однако условием, что производная данного порядка должна быть задана лишь в конечном числе точек. Разрешимость рассматриваемой задачи в случае  $t_n \equiv c \in (a, b)$  установлена в (<sup>2</sup>).

Автор выражает глубокую благодарность Г. П. Акилову, ценные со-  
веты которого он использовал в настоящей работе.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
9 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. Polya, C. R., 207, 708 (1938). <sup>2</sup> E. Borel, Ann. École Norm., (3), 12 (1895). <sup>3</sup> A. O. Гельфонд, Исчисление конечных разностей, 1952. <sup>4</sup> J. Serra  
stão e Silva, Rend. Math. Appl., 14, 388 (1955) (русск. пер. Математика, 1, 60, 1957).  
<sup>5</sup> Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный  
анализ в полуупорядоченных пространствах, М., 1950.

Ю. И. НЕЙМАРК

## О ДОПУСТИМОСТИ ЛИНЕАРИЗАЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УСТОЙЧИВОСТИ

(Представлено академиком Л. С. Понtryaginym 27 IV 1959)

Вопрос о допустимости линеаризации при исследовании устойчивости решен только для систем обыкновенных дифференциальных уравнений<sup>1, 2)</sup> и для состояний равновесия дифференциальных уравнений с постоянными запаздываниями аргументов<sup>3-6)</sup>. В настоящей работе дается обоснование линеаризации при исследовании устойчивости решений некоторых распределенных систем, описываемых дифференциальными уравнениями с запаздывающими аргументами или уравнениями в частных производных, которым, в частности, относятся системы автоматического регулирования с распределенными равномерными звенями (запаздывания, трубопроводы, длинные линии и др.). При этом доказательство существования решения получается одновременно с установлением допустимости линеаризации.

1. Пусть  $u(t)$  и  $\omega(t)$  — функции действительного переменного  $t$ , значения которых принадлежат линейным нормированным функциональным пространствам  $U$  и  $\Omega$  соответственно. Оператор, однозначно определяющий  $u(t)$  через функцию  $\omega(\tau)$ , определенную при  $\tau \leq t$ , назовем динамической системой. Будем называть  $\omega(t)$  входом этой системы,  $u(t)$  — выходом.

Пусть входу  $\omega(t) = 0$  отвечает выход  $u(t) = 0$ . Движение динамической системы, отвечающее входу  $\omega(t) = 0$ , назовем устойчивым, если для любого  $\varepsilon > 0$  можно указать такое  $\delta > 0$ , что при всех  $t$   $\|u(t)\| < \varepsilon$ , если только при всех  $t$   $\|\omega(t)\| < \varepsilon$ . При этом предполагается, что каждая функция  $\omega(t)$  при достаточно больших отрицательных  $t$  обращается в нуль.

Теорема 1. Линейная динамическая система

$$u(t) = \int_{-\infty}^t G(t, \tau) \omega(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где  $G(t, \tau)$  — линейный оператор, устойчива, если

$$\sup_{t_1 \geq t_0} \int_{t_0}^{t_1} \|G(t_1, \tau)\| d\tau < +\infty. \quad (2)$$

В случае, когда  $u(t)$  и  $\omega(t)$  —  $n$ -мерные векторы, компонентами которых являются интегрируемые функции точки  $M$  из некоторой области  $D$  евклидова пространства и действительной переменной  $t$ , причем  $\|u\|$  (соответственно  $\|\omega\|$ ) определяется как  $\sup |u|$  и

$$G(t, \tau) \omega(\tau) = \int_D R(t, \tau; M, M') u(\tau, M') dM, \quad (3)$$

условие (2) является не только достаточным, но и необходимым условием устойчивости. Действительно, если  $r_{ik}$  — элементы матрицы  $R$ , то

$$\|R(t, \tau)\| \leq \sum_D |r_{ik}(t, \tau; M, M')| dM.$$

С другой стороны, для вектора  $\omega(\tau)$ , все компоненты которого, кроме  $i$ -й, равной  $\omega_i(\tau, M') = \delta \operatorname{sign} r_{ik}(t, \tau; M, M')$ , равны нулю, имеем

$$\left\| \int_{t_0}^{t_1} G(t_1, \tau; M, M') \omega(\tau, M') d\tau \right\| \geq \delta \int_{t_0}^{t_1} \int_D |r_{ik}(t_1, \tau; M, M')| dM d\tau.$$

Рассмотрим теперь систему с входом  $\omega(t)$  и выходом  $u(t)$ , связанными между которыми дается нелинейным уравнением

$$u(t) = \int_{-\infty}^t G(t, \tau) (f(\tau, u(\tau)) + \omega(\tau)) d\tau. \quad (4)$$

Допустим, что решение этого уравнения при  $t \leq t_0$  известно, тогда имеет место:

Теорема 2. При выполнении условий:

а)  $f(\tau, 0) = 0$ ,  $\|f(\tau, v) - f(\tau, u)\| < A \|v - u\|$  при  $\|u\|, \|v\| < M$  и  $t_0 \leq \tau \leq t_1$ ;

б)  $\left\| \int_{-\infty}^{t_0} G(t, \tau) (f(\tau, u(\tau)) + \omega(\tau)) d\tau \right\| < M' < M$  при  $t_0 \leq t \leq t_1$ ; (5)

в)  $\sup_{t_0 \leq t \leq t_1} \int_{t_0}^{t_1} \|G(t, \tau)\| d\tau = G_{t_0 t_1}$  и  $AG_{t_0 t_1} < 1$ ,

полноте пространства  $u$  для входных величин  $\omega(t)$ , не превосходящих по норме при  $t_0 \leq t \leq t_1$   $G_{t_0 t_1}^{-1} \{M(1 - AG_{t_0 t_1}) - M'\}$ , уравнение (4) допускает единственное непрерывное продолжение известного решения на интервал  $[t_0, t_1]$ . Это продолжение может быть найдено методом последовательных приближений, и для него имеет место оценка

$$\|u(t)\| < \{M' + G_{t_0 t_1} \sup_{t_0 \leq t \leq t_1} \|\omega(t)\|\} (1 - AG_{t_0 t_1})^{-1}. \quad (6)$$

Доказательство этих утверждений непосредственно следует из сжимаемости отображения

$$\bar{u}(t) = \int_{-\infty}^t G(t, \tau) (f(\tau, u(\tau)) + \omega(\tau)) d\tau,$$

переводящего непрерывную функцию  $u(t)$ , совпадающую с известным решением уравнения (4) при  $t \leq t_0$ , в непрерывную же функцию  $\bar{u}(t)$ , также совпадающую при  $t \leq t_0$  с известным решением, и очевидной оценки

$$\sup_{t_0 \leq t \leq t_1} \|\bar{u}(t)\| < M' + G_{t_0 t_1} \sup_{t_0 \leq t \leq t_1} \|\omega(t)\| + AG_{t_0 t_1} \sup_{t_0 \leq t \leq t_1} \|u(t)\|,$$

согласно которой верхние грани модулей последовательных приближений не превосходят величины  $M$ , если только начальное приближение ее не превосходит. При выполнении условий (5) согласно теореме 2 известное при  $t \leq t_0$  решение  $u(t)$  уравнения (4) можно продолжить на интервал  $[t_0, t_1]$ . Затем это решение аналогичным образом может быть продолжено до значения  $t = t_2 > t_1$ , если только можно указать  $t_2 > t_1$  так, чтобы выполнялись условия (5) с заменой  $t_0$  на  $t_1$  и  $t_1$  на  $t_2$  и т. д. При этом неограниченное уменьшение интервала продолжения при приближении к конечному значению  $t = t^*$ , если условие а) теоремы 2 не нарушается, возможно лишь

в результате приближения  $\|u(t)\|$  к  $M^*$ . Поэтому при выполнении условия а) либо имеет место неограниченная продолжаемость, либо при продолжении решения по величине стремится к  $M$ . В частности, если  $M$  может быть выбрано любым, то решение либо неограниченно продолжаемо, либо при приближении к некоторому значению  $t = t^*$  неограниченно возрастает. Неограниченное возрастание  $\|u\|$  при приближении к конечному значению  $t^*$  невозможно, когда в условии а) величина  $A$  не зависит от  $M$ .

**Теорема 3.** Если линейная система (2) устойчива, то при любой функции  $f(\tau, u)$ , удовлетворяющей при  $\|u\|, \|v\| < M$  условиям а) теоремы 2, где  $A$  и  $M$  такие, что  $AG_{-\infty, -\infty} < 1$ , устойчива и система, описываемая уравнением (4), причем для входа  $\omega(t)$ , по модулю не превосходящего  $MG_{-\infty, +\infty}^{-1}(1 - AG_{-\infty, +\infty})$ , имеет место оценка

$$\|u(t)\| < G_{-\infty, +\infty}(1 - AG_{-\infty, +\infty})^{-1} \sup_{\tau \leq t} \|\omega(\tau)\|. \quad (7)$$

Действительно, согласно сказанному, решение  $u(t)$ , обращающееся в нуль при достаточно больших отрицательных  $t$ , неограниченно продолжаемо, и в силу теоремы 2 имеет место (7).

2. Рассмотрим теперь систему  $n$  дифференциально-разностных уравнений, запись которой в векторной форме имеет вид

$$\frac{du}{dt} = \sum_{s=0}^m A_s(t) u(t - \tau_s(t)) + F(t, u(t), u(t - \tau_1(t)), \dots, u(t - \tau_m(t))) + \omega(t), \quad (8)$$

где элементы матриц  $A_s(t)$ , компоненты векторов  $F$  и  $\omega$  и запаздывания  $\tau_s$  являются непрерывными функциями своих аргументов, причем  $\tau^* > \tau_s(t) > \tau_* > 0$ , а функция  $F$  удовлетворяет условию Липшица по переменной  $u(t)$  и обращается в нуль при  $u(t) = \dots = u(t - \tau_m) = 0$ .

Назовем тривиальное решение  $u = 0$  уравнения (8) с  $\omega(t) = 0$  устойчивым\*\*, если для любого  $\varepsilon > 0$  можно указать  $\delta > 0$  такое, что для любой функции  $\omega(t)$ , по модулю меньшей  $\delta$ , решение  $u(t)$  уравнения (8), обращающееся в нуль при  $t < t_0$ , где  $t_0$  выбрано так, что  $\omega(t) = 0$  при  $t < t_0$ , не превосходит по модулю величины  $\varepsilon$ . Из устойчивости решения  $u = 0$  в сформулированном выше смысле следует устойчивость к малым возмущениям начальных условий; обратное вообще не имеет места.

Пусть  $g_k(t, \tau)$  — непрерывное решение уравнения (8) с  $F = \omega = 0$ , удовлетворяющее начальным условиям  $g_k(\tau, \tau) = e_k$ , где  $e_k$  — вектор с компонентами  $\delta_{ki}$ , получаемое в предположении, что  $u(t) = 0$  при  $t < \tau$  и  $G(t, \tau)$  — матрица, элементами  $k$ -го столбца которой являются компоненты вектора  $g_k(t, \tau)$ . Непосредственная проверка показывает, что\*\*\*

$$u(t) = \int_{-\infty}^t G(t, \tau) \omega(\tau) d\tau \quad (9)$$

является решением уравнения (8) с  $F = 0$ , обращающимся в нуль при  $t < t_0$ , если  $\omega(t) = 0$  при  $t < t_0$ . В силу этого решение (8), обраща-

\* Заметим, что если отбросить принимаемое в тексте предположение о непрерывности  $G_{t_0 t_1}$  как функции  $t_1$ , то появится еще одна причина непродолжаемости через значение  $t^*$ , именно  $\lim_{t \rightarrow t^*} G_{t^* t} \geq A^{-1}$  и приближение  $u(t)(1 + \lim_{t \rightarrow t^*} G_{t^* t})$  к  $M$ .

\*\* Это определение устойчивости аналогично так называемой устойчивости по отношению к внешним возмущениям для систем уравнений в обыкновенных производных (см., например, (7)).

\*\*\* Фактическое отыскание функции влияния  $G(t, \tau)$  в случае линейного дифференциально-разностного уравнения с постоянными коэффициентами и запаздываниями содержится в работе (6). Условие (2) для матрицы  $G(t, \tau)$  в этом случае выполняется, если все корни так называемого характеристического квазиполинома лежат в полуплоскости  $\operatorname{Re} z < -\sigma < 0$ , и не выполняется, если хотя бы один его корень имеет положительную действительную часть.

ющееся в нуль при  $t < t_0$ , удовлетворяет интегральному уравнению вида

$$u(t) = \int_{-\infty}^t G(t, \tau) \{F(\tau, u(t), \dots, u(\tau - \tau_m(\tau))) + \omega(\tau)\} d\tau, \quad (10)$$

и обратно. Согласно теореме 1 решение  $u = 0$  уравнения (8) с  $F = 0$  устойчиво тогда и только тогда, когда выполнены условия (2). С другой стороны, согласно теореме 3, для любой функции  $F$ , которая при  $|u|, |\bar{u}|, |u_1|, \dots, |u_m| < a > 0$  удовлетворяет условию

$$|F(\tau, \bar{u}, u_1, \dots, u_m) - F(\tau, u, u_1, \dots, u_m)| < A |\bar{u} - u|, \quad (11)$$

где  $A \rightarrow 0$  вместе с  $a$ , из устойчивости решения  $u = 0$  линейной системы (9) следует устойчивость этого же решения нелинейной системы (10).

3. Пусть рассматриваемая система описывается системой уравнений в частных и обыкновенных производных и при замене входящих в нее нелинейных функций, обращающихся в нуль вместе с неизвестным решением, произвольным входным воздействием  $\omega(x, t)$  имеет единственное решение, представимое в виде:

$$u(x, t) = \int_{-\infty}^t d\tau \int_D R(x, t; \xi, \tau) \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (12)$$

Тогда рассмотрение решений исходной задачи сводится к изучению решений интегрального уравнения вида (4), для которого имеют место теоремы 1, 2 и 3. Представление в виде (12) и последующее сведение к интегральному уравнению возможно, если решение  $u(x, t) = R(x, t; \xi, \tau)$ , соответствующее  $\omega(x, t) = \delta(x - \xi) \delta(t - \tau)$ , может быть найдено операционным методом, что, например, возможно, если после описанной замены мы приходим к разрешимой системе линейных уравнений с постоянными коэффициентами в частных производных гиперболического и параболического типов с краевыми условиями, определяемыми линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами.

4. В заключение рассмотрим конкретную систему регулирования температуры, описываемую уравнениями

$$u_t = u_{xx}, \quad cu_t|_{x=0} - u_x|_{x=0} = -f(u|_{x=\xi}), \quad u_x|_{x=1} = -\alpha u|_{x=1}, \quad (13)$$

где  $0 \leq \xi \leq 1$  и  $f(u)$  — нелинейная функция вида  $ku + \gamma(u)u$ . После замены нелинейной функции  $\gamma(u)$  и произвольной функцией  $\omega(t)$  изображение решения системы (13), обращающееся в нуль при  $t < 0$ , будет

$$u(x, t) \leftarrow \frac{(q \operatorname{ch}(1-x)q + \alpha \operatorname{sh}(1-x)q) \omega(p)}{(Cq^3 + \alpha q) \operatorname{ch}q + (C\alpha q^2 + q^2) \operatorname{sh}q + k(q \operatorname{ch}(1-\xi)q + \alpha \operatorname{sh}(1-\xi)q)}, \quad (14)$$

где  $\omega(p)$  — изображение  $\omega(t)$ , а  $q = \sqrt{p}$ . При выборе параметров  $\alpha$ ,  $C$  и  $k$  из области устойчивости линеаризованной системы исходная линейная система, согласно теореме 3, будет устойчивой при достаточно малых

возмущениях, если для достаточно малых  $|u|, |\gamma(u)| < \int_0^\infty |\psi(\tau)| d\tau$  (где

$\psi(\tau)$  — оригинал (14), в котором  $x = \xi^0$  и  $\omega(p) = 1$ ), и будет устойчивой в большом, если это требование выполняется при всех  $u$ .

Исследовательский физико-технический институт  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
25 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, М., 1950.
- <sup>2</sup> И. Г. Малкин, Теория устойчивости движения, М.—Л., 1952. <sup>3</sup> R. Bellman, Ann. of Math., 50, 2 (1949). <sup>4</sup> E. M. Wright, Proc. Roy. Soc. Edinburgh., 63, 1 (1950).
- <sup>5</sup> Л. Эльсгольц, Качественные методы в математическом анализе, М., 1955.
- <sup>6</sup> Е. Нубль, Math. Ann., 78, 137 (1917). <sup>7</sup> И. Г. Малкин, Прикл. матем. и мех., 8, 3 (1944).

В. А. ПЛИСС

О ЧИСЛЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ  
С ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ ПРАВОЙ ЧАСТЬЮ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 25 IV 1959)

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dx} = y^n + p_1(x)y^{n-1} + \dots + p_{n-1}(x)y + p_n(x), \quad (1)$$

где  $x$  и  $y$  — вещественные переменные, а функции  $p_i(x)$  имеют период  $\omega$  по  $x$  и при всех  $x$  удовлетворяют условию Липшица

$$|p_i(x_1) - p_i(x_2)| \leq L|x_1 - x_2| \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2)$$

Качественная картина поведения интегральных кривых уравнения (1) во многом зависит от наличия, числа и расположения периодических решений этого уравнения (1). В настоящей работе изучается вопрос о максимальном числе непрерывных периодических решений, которое может допускать уравнение (1).

В случаях, когда  $n = 1$ , когда все  $p_i(x)$  суть постоянные числа или когда  $p_i(x) \equiv 0$  ( $i = 1, \dots, n - 2, n$ ), непосредственным интегрированием уравнения (1) можно доказать, что это уравнение имеет не более  $n$  вещественных периодических решений. Существуют элементарные доказательства того, что в случае, когда  $n = 2, 3$ , т. е. для уравнений Риккати и Абеля, число непрерывных вещественных периодических решений также не превышает  $n^*$ .

В связи с этим естественно возникает вопрос, не будет ли и вообще число вещественных различных периодических решений уравнения (1) меньше или равно  $n$ .

Мы покажем на примере, что это не так, именно, будет указано уравнение, у которого  $n = 4$ , имеющее не менее 6 различных вещественных периодических решений. Кроме того, будут даны достаточные условия того, чтобы уравнение (1) имело не более  $n$  периодических решений.

Будем через  $y = y(x, c)$  обозначать решение уравнения (1) с начальными данными  $x = 0, y = c$ . Введем в рассмотрение функцию

$$f(c) = y(\omega, c) - c. \quad (3)$$

Эта функция определена в тех точках оси  $Oy$ , через которые проходят решения, продолжимые на промежуток  $0 \leq x \leq \omega$ , и в таких точках она аналитична. Из аналитичности  $f(c)$  следует, что уравнение (1) может иметь лишь конечное число вещественных непрерывных периодических решений

\* Эти доказательства мне любезно сообщил Н. В. Адамов.

Нетрудно видеть, что для того чтобы вещественное решение  $y = y(x)$  было периодическим, необходимо и достаточно выполнение равенства

$$y(0) = y(\omega), \quad (4)$$

т. е. начальные данные периодических решений являются нулями функции  $f(c)$ . Поэтому вопрос о числе периодических решений уравнения (1) приводится к вопросу о числе нулей аналитической функции  $f(c)$ . В связи с этим естественно рассматривать не только вещественные, но и комплексные значения  $c$  и допустить в качестве решений комплексно-значные функции вещественного аргумента  $x$ . Положим  $y = u + iv = re^{i\varphi}$ . Функцию  $f(c)$  будем определять по-прежнему равенством (3) и считать ее определенной лишь в тех точках комплексной плоскости, через которые при  $x = 0$  проходят решения, продолжимые на сегмент  $0 \leq x \leq \omega$ . Периодическими решениями (теперь уже комплексными) будем называть решения, удовлетворяющие условию (4). Начальные значения этих решений будут нулями  $f(c)$ .

Опишем качественную картину поведения интегральных кривых уравнения (1) в окрестности бесконечности. Рассмотрим в трехмерном вещественном пространстве  $u, v, x$  области  $G_k = \left\{ r > \rho, \frac{k\pi}{n-1} - \frac{a}{r} < \varphi < \frac{k\pi}{n-1} + \frac{a}{r} \right\}$  ( $k = 0, 1, \dots, 2n-3$ ). Положительные постоянные  $a$  и  $\rho$  выбираются таким образом, что замыкания областей  $G_k$  не пересекаются друг с другом и границы их не имеют контакта с полем линейных элементов, определяемых уравнением (1). Отметим, что на нижней стенке  $\left\{ r = \rho, \frac{k\pi}{n-1} - \frac{a}{\rho} \leq \varphi \leq \frac{k\pi}{n-1} + \frac{a}{\rho} \right\}$  каждой из  $G_k$  существует кривая  $\varphi = \Phi_k(x)$  со следующими свойствами. Функция  $\Phi_k(x)$   $\omega$ -периодическая и удовлетворяет условию Липшица. Пусть  $\varphi_0 = \Phi_k(x_0)$  — некоторая точка кривой  $\varphi = \Phi_k(x)$ . Если  $k$  четное, то интегральная кривая системы (5) с начальными данными  $x = x_0, \varphi = \varphi_0, r = \rho$  уходит в бесконечность при  $x \rightarrow x_1$ , где  $x_1 > x_0$ , и при  $x \in (x_0, x_1)$  эта интегральная кривая лежит в  $G_k$ ; если  $k$  нечетное, то интегральная кривая с такими начальными данными уходит в бесконечность при  $x \rightarrow x_1$ , где  $x_1 < x_0$ , и при  $x \in (x_1, x_0)$  эта интегральная кривая лежит в  $G_k$ . Любая интегральная кривая, уходящая в бесконечность при  $x \rightarrow x_1$ , проходит через одну из кривых  $\varphi = \Phi_k(x), r = \rho$ .

Рассмотрим пространство  $R_n$  вектор-функций  $P(x) = (p_1(x), \dots, p_n(x))$ . Точки этого пространства часто будем называть уравнениями, так как вектор  $P(x)$  определяет уравнение (1). Пространство  $R_n$  будем характеризовать числами:  $\omega$  — период всех точек  $P(x)$  этого пространства;  $L$  — константа в условии (2), которому удовлетворяют все точки пространства  $R_n$ ; числа  $M_1, \dots, M_n$ , представляющие собой верхние границы для модулей компонент точек  $R_n$ ,

$$|p_i(x)| \leq M_i \quad (i = 1, \dots, n). \quad (5)$$

Таким образом, под  $R_n(\omega, L, M_1, \dots, M_n)$  принимается пространство всех  $\omega$ -периодических  $P(x)$ , удовлетворяющих условиям (2) и (5). Будем называть расстоянием между двумя точками  $P_1 = (p_1^{(1)}, \dots, p_n^{(1)})$  и  $P_2 = (p_1^{(2)}, \dots, p_n^{(2)})$  величину

$$\|P_1 - P_2\| = \max \{ |p_i^{(1)} - p_i^{(2)}| \} \quad (i = 1, \dots, n). \quad (6)$$

Для дальнейшего нам понадобится понятие особого периодического решения уравнения (1). Пусть существует  $s+1$  ( $s \geq 1$ ) чисел  $x_0 < x_1 < \dots < x_s$  таких, что  $x_s - x_0 = \omega$ ; на каждом из промежутков  $(x_{i-1}, x_i)$  ( $i = 1, \dots, s$ ) определено решение  $y = y_i(x)$ , уходящее в бесконечность

ж при  $x \rightarrow x_{i-1}$ , так и при  $x \rightarrow x_i$ ; при этом, если  $y_i(x)$  уходит в бесконечность при  $x \rightarrow x_{i-1}$ , оставаясь при  $x$ , достаточно близких к  $x_i$ , в области  $\mathbb{R}$ , то  $y_{i+1}(x)$  уходит в бесконечность при  $x \rightarrow x_i$ , оставаясь при  $x$ , достаточно близких к  $x_i$ , в одной из областей  $G_{k-1}$  или  $G_{k+1}$  (в случае, если  $i = s$ , роль  $y_{s+1}(x)$  играет  $y_1(x)$ ).

**Определение 1.** Систему решений  $y = y_i(x)$  ( $i = 1, \dots, s$ ) назовем **особым периодическим решением** уравнения (1).

Относительно особых периодических решений уравнений, принадлежащих пространству  $R_n(\omega, L, M_1, \dots, M_n)$ , можно доказать следующие утверждения.

**Теорема 1.** Если  $P_\nu \in R_n$ ,  $P_\nu \rightarrow P_0$  и если у каждого  $P_\nu$  есть особое периодическое решение, то и у  $P_0$  имеется особое периодическое решение.

**Теорема 2.** Пусть  $P_0 \in R_n$ ; если по любым  $\varepsilon$  и  $N$  можно указать  $\in R_n$ , удовлетворяющее неравенству  $\|P - P_0\| < \varepsilon$ , имеющее периодическое решение  $y = y(x)$  такое, что  $\max|y(x)| > N$ , то  $P_0$  имеет особое периодическое решение.

**Теорема 3.** Если уравнение  $P$  имеет бесконечно много периодических решений, то оно имеет и особое периодическое решение.

Обозначим через  $A \subset R_n$  множество уравнений, не имеющих особых периодических решений, а через  $B \subset R_n$  — множество уравнений, имеющих особые периодические решения ( $A + B = R_n$ ,  $AB = 0$ ). Из теоремы 1 вытекает, что множество  $B$  замкнуто, а  $A$  открыто в  $R_n$ .

**Определение 2.** Назовем кратностью периодического решения уравнения (1) кратность его значения при  $x = 0$  как нуля функции  $f(c)$ .

Теоремы 1, 2 и 3 позволяют доказать следующее утверждение относительно числа периодических решений близких уравнений.

**Теорема 4.** Пусть  $P_0 \in A$ ; тогда существует такое  $\varepsilon > 0$ , что, если  $\|P - P_0\| < \varepsilon$ , то уравнения  $P$  и  $P_0$  имеют одинаковое число периодических решений, если только каждое периодическое решение считать только раз, какова его кратность.

Из этой теоремы нетрудно вывести следствие.

**Следствие.** Любая компонента  $A_\alpha$  множества  $A$  состоит из уравнений с одним и тем же числом периодических решений, если каждое из них считать столько раз, какова его кратность.

В тех случаях, когда пространство  $R_n$  совпадает с  $A$ , т. е. ни одно из уравнений  $R_n$  не имеет особых периодических решений, все уравнения пространства имеют одно и то же число периодических решений. Но в пространство  $R_n$  обязательно входит уравнение

$$\frac{dy}{dx} = y^n, \quad (7)$$

имеющее одно периодическое решение  $y = 0$   $n$ -й кратности. Поэтому в этом случае все уравнения пространства  $R_n$  имеют  $n$  периодических решений, если каждое из них считать столько раз, какова его кратность. Это соображение позволяет доказать следующие две теоремы.

**Теорема 5.** Пусть в уравнении (1)  $|p_i(x)| \leq M$  ( $i = 1, \dots, n$ ),

$$\omega \leq \frac{2\sqrt{2}}{(n-1)(1+\sqrt{2})\beta^{n-1}}, \quad (8)$$

где  $\beta$  — единственный положительный корень уравнения

$$\beta^n(\beta - 1) = M\sqrt{2}(\beta^n - 1); \quad (9)$$

тогда уравнение (1) имеет ровно  $n$  периодических решений, если каждое из них считать столько раз, какова его кратность.

Теорема 6. Уравнение Абеля ( $n = 3$ ) имеет ровно 3 периодически решения, если каждое из них считать столько раз, какова его кратность

В заключение рассмотрим уравнение

$$\frac{dy}{dx} = y^4 + [(2 + \varepsilon_1) \cos x + \cos 2x + \varepsilon_2] y^3 + (\sin x + \varepsilon_3) y^2 + \varepsilon_4 y, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$  — параметры; у этого уравнения  $\omega = 2\pi$ . Уравнение (1) имеет решение  $y = 0$ , и поэтому в окрестности  $c = 0$  функция  $f(c)$  может быть представлена в виде

$$f(c) = \sum_{v=1}^{\infty} h_v(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4) c^v.$$

Непосредственным подсчетом нетрудно установить, что  $h_v(0, 0, 0, 0) = 0$  при  $v = 1, 2, 3, 4$  и  $h_5(0, 0, 0, 0) = \pi/2$ . Параметрами  $\varepsilon_i$  можно распорядиться тогда так, чтобы уравнение  $f(c) = 0$  имело 5 простых корней. Нетрудно установить, что сумма кратностей вещественных периодических решений уравнения (1) имеет ту же четность, что и  $n$ . Поэтому ясно, что при специальном выборе постоянных  $\varepsilon_i$  уравнение (10) имеет не менее различных периодических решений.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
16 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. L. Massera, Duke Math. J., 17, № 4 (1950).

А. В. ПОГОРЕЛОВ

## ОДНА ТЕОРЕМА О БЕСКОНЕЧНО МАЛЫХ ИЗГИБАНИЯХ ОБЩИХ ВЫПУКЛЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 25 IV 1959)

Пусть  $F: r = r(u, v)$  — выпуклая поверхность и  $\tau(u, v)$  — заданное на ней непрерывное векторное поле. Пусть поверхность  $F$  подвергается непрерывной деформации, переходя к моменту  $t$  в поверхность  $F_t: r = r(u, v) + t\tau(u, v)$ . При этой деформации произвольная кривая  $\gamma$  поверхности  $F$  перейдет в некоторую кривую  $\gamma_t$  поверхности  $F_t$ . Пусть  $l$  — длина кривой  $\gamma$ , а  $l_t$  — длина кривой  $\gamma_t$ . Указанная деформация поверхности  $F$  называется бесконечно малым изгибанием, если, сколько бы ни была спрямляемая кривая  $\gamma$ , при  $t \rightarrow 0$   $(l_t - l) / t \rightarrow 0$ . При этом векторное поле  $\tau$  называется изгибающим полем.

Если поверхность  $F$  и ее изгибающее поле регулярны (по крайней мере дважды дифференцируемы), то в случае, когда  $F$  задается уравнением  $z = z(x, y)$ , составляющая  $\zeta(x, y)$  поля  $\tau$  по оси  $z$  удовлетворяет уравнению

$$z_{xx} \zeta_{yy} - 2z_{xy} \zeta_{xy} + z_{yy} \zeta_{xx} = 0.$$

Из этого уравнения нетрудно заключить, что если выпуклая поверхность  $F$  не содержит плоских областей, то поверхность  $\Phi: z = \zeta(x, y)$  является поверхностью неположительной кривизны ( $\zeta_{xx} \zeta_{yy} - \zeta_{xy}^2 \leq 0$ ).

Этот хорошо известный для регулярных выпуклых поверхностей и регулярных изгибающих полей факт можно распространить на общие выпуклые поверхности и их изгибающие поля, не подчиненные никаким условиям регулярности.

Точку  $P$  непрерывной поверхности  $z = \zeta(x, y)$  будем называть точкой строгой выпуклости, если через эту точку можно провести плоскость так, чтобы все достаточно близкие к  $P$  точки поверхности, кроме самой  $P$ , были расположены по одну сторону этой плоскости, вне ее. Если на поверхности нет ни одной точки строгой выпуклости, то мы будем называть ее поверхностью неположительной кривизны.

**Теорема.** Пусть  $F: z = z(x, y)$  — общая выпуклая поверхность, ее изгибающее поле и  $\zeta(x, y)$  — составляющая по оси  $z$  этого поля. Тогда, если поверхность  $F$  не содержит плоских областей, то поверхность  $\Phi: z = \zeta(x, y)$  является поверхностью неположительной кривизны. Если же  $F$  содержит плоские области  $G_\alpha$ , то поверхность  $\Phi$  имеет положительную кривизну вне областей, в которые проектируются прямыми, параллельными оси  $z$ , области  $G_\alpha$ .

Доказательство этой теоремы довольно сложно. По-видимому, оно и не может быть простым, так как теорема имеет очень серьезные следствия. В частности, из нее сравнительно просто выводится теорема о жесткости замкнутых общих выпуклых поверхностей и даже теорема об однозначной определенности общих выпуклых поверхностей.

**Идея доказательства теоремы.** Пусть  $P$  — произвольная точка поверхности  $F$ ;  $\bar{P}$  — ее проекция на плоскость  $xy$ ;  $\bar{\omega}$  — круг в плоскости  $xy$ , содержащий точку  $\bar{P}$  и содержащийся вместе с ограничивающей его кривой  $\bar{\gamma}$  внутри области, на которую проектируется поверхность  $F$ . Проксимируем поверхность  $F$  аналитической поверхностью с положительной кривизной и обозначим  $\omega$  область на ней, которая проектируется в круг  $\bar{\omega}$ .

Аппроксимируем векторное поле  $\tau$  достаточно регулярным полем  $\bar{\tau}$  так чтобы оно, будучи перенесено на  $\omega$  через проектирование прямymi параллельными осями  $z$ , было изгибающим на кривой  $\gamma$ , ограничивающей поверхность  $\omega$ .

Построим регулярное изгибающее поле  $\tilde{\tau}$  поверхности  $\omega$ , имеющее на границе  $\omega$  ту же вертикальную составляющую, что и поле  $\bar{\tau}$ . Положим  $\tau' = \bar{\tau} - \tilde{\tau}$ . Пусть  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$  — компоненты вектора  $\tau'$  по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Имеет место следующая формула \*

$$\oint_{\gamma} (\lambda d\mu - \mu d\lambda) = \iint_{\omega} \zeta'^2 (r't' - s'^2) dx dy + \frac{1}{4} \iint_{\omega} (\lambda_y - \mu_x)^2 dx dy + \\ + \iint_{\omega} \zeta' \Delta(\sigma, d^2 z') dx dy + \iint_{\omega} \Delta(\sigma, \sigma) dx dy,$$

где  $\lambda = \xi' + p'\zeta'$ ,  $\mu = \eta' + q'\zeta'$ ;  $p'$ ,  $q'$ ,  $r'$ ,  $s'$ ,  $t'$  — первые и вторые производные функции  $z'(x, y)$ , задающей поверхность  $\omega$ ;  $\Delta(\sigma, \sigma)$  — дискриминант квадратичной формы  $\sigma = dr' dt'$  ( $r'$  — вектор точки поверхности  $\omega$ );  $\Delta(\sigma, d^2 z')$  — смешанный дискриминант форм  $\sigma$  и  $d^2 z'$ . Эта формула получается путем преобразования интеграла по контуру к интегралу по площади ограниченной им области.

Доказывается, что надлежащим выбором поля  $\tilde{\tau}$ , которое определяется с точностью до тривиальной горизонтальной составляющей, можно добиться аннулирования контурного интеграла, стоящего в левой части формулы. Затем доказывается (это самая трудоемкая часть доказательства), что при  $\omega \rightarrow F_{\omega}$  и  $\tilde{\tau} \rightarrow \tau$  два последних интеграла в правой части формулы стремятся к нулю. В результате предельного перехода получается равенство

$$\iint_{\Omega} (\zeta - \zeta^*)^2 d\Omega + \frac{1}{4} \iint_{\omega} (\xi'^* + p\zeta'^* - \eta'^* - q\zeta'^*)^2 dx dy = 0,$$

где интегрирование в первом интеграле выполняется по площади условленного сферического изображения поверхности  $F_{\omega}$  — проекции сферического изображения из центра единичной сферы  $x^2 + y^2 = 1$  на плоскость  $z = 1$ ;  $\zeta^*$  — предел вертикальной составляющей изгибающего поля  $\tilde{\tau}$ .

Если для простоты предположить, что поверхность  $F$  строго выпуклая то из полученного равенства немедленно следует, что  $\zeta(x, y) \equiv \zeta^*(x, y)$  в круге  $\omega$ , а так как поверхность  $z = \zeta^*(x, y)$  как предел поверхности неположительной кривизны, сама является поверхностью неположительной кривизны, то поверхность  $\Phi$ , с ней совпадающая, тоже является поверхностью неположительной кривизны. В случае, если поверхность  $F$  содержит прямолинейные отрезки и плоские области, требуется дополнительное исследование, связанное с рассмотрением второго интеграла в полученной формуле.

На всех этапах доказательства существенно используется следующая теорема А. Д. Александрова <sup>(2)</sup>.

Для того чтобы векторное поле  $\tau(P)$  общей выпуклой поверхности  $r = r(P)$  было изгибающим, необходимо и достаточно, чтобы оно удовлетворяло условию Липшица в каждой компактной области на поверхности и почти всюду на поверхности было  $dr dt = 0$ .

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
23 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Minagawa Takiyo, Rodai Math. Seminary Rep., 8, № 1 (1956). <sup>2</sup> А. Д. Александров, Матем. сборн., 1 (43), № 3 (1936).

\* Эта формула представляет собой обобщение одной формулы Минагава <sup>(1)</sup>.

З. И. РЕХЛИЦКИЙ

ПРИЗНАКИ ОГРАНИЧЕННОСТИ РЕШЕНИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ  
УРАВНЕНИЙ С НЕПРЕРЫВНЫМ ЗАПАЗДЫВАНИЕМ АРГУМЕНТА  
В БАНАХОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 27 IV 1959)

В настоящей заметке приводятся необходимые и достаточные признаки ограниченности решений дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dy}{dt} - \int_0^a y(t-s) dA(t, s) = f(t) \quad (0 \leq a < \infty); \quad (1)$$

$$y^{(n)} - \sum_{k=0}^{n-1} A_k(t) y^{(k)}(t - \alpha_k(t)) = f(t) \quad (\alpha_k(t) \geq 0) \quad (2)$$

на полуоси  $0 \leq t < \infty$ . Здесь  $f(t)$  и  $y(t)$  — непрерывные функции с областью значений, принадлежащей комплексному пространству Банаха  $\tilde{E}$ ;  $A(t, s)$  и  $A_k(t)$  — семейства линейных операторов, действующих в  $\tilde{E}$ .

Результаты заметки<sup>(3)</sup> относятся к уравнениям, которые получаются из (1) в частном предположении, что  $A(t, s)$  кусочно-постоянна по  $s$  и при  $s_k = \alpha_k(t)$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) имеет скачки  $B_k(t)$ , которые попарно перестановочны при достаточно больших  $t$ .

Пользуясь некоторыми результатами из<sup>(1-6)</sup>, можно показать, что имеют место следующие теоремы:

Теорема 1. Рассмотрим краевую задачу:

$$\frac{dy}{dt} - \int_0^a y(t-s) dA(t, s) = f(t) \quad (0 \leq t < \infty),$$

$$y(t) = \varphi(t) \quad (t \leq 0, \quad 0 \leq a < \infty). \quad (3)$$

Здесь  $\{A(t, s)\}$  — семейство линейных операторов, действующих в  $\tilde{E}$ , которое удовлетворяет следующим условиям:

1.  $\{A(t, s)\}$  компактно в том смысле, что из всякой последовательности  $\{A(t_n, s)\}$  можно выделить сходящуюся по норме часть:

$$A(t_{n_k}, s) \rightarrow A_\infty(s) \quad \text{при каждом } s \quad (0 \leq s \leq a).$$

2. Оператор-функция  $A(t, s)$  при каждом фиксированном  $t$  имеет ограниченную вариацию по норме:

$$\bigvee_{s=0}^a A(t, s) \sup \left\{ \sum_{k=0}^{n-1} \|A(t, s_{k+1}) - A(t, s_k)\| \right\} \leq C < \infty$$

С не зависит от  $t$ .

3.  $A(t, s) = A_1(t, s) + A_2(t, s)$ , где  $A_1(t, s)$  непрерывна по  $s$ ;  $A_2(t, s)$  кусочно-постоянна по  $s$  и при  $s_k = \alpha_k(t)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) имеет скачки

$A_2(t, s_k + 0) - A_2(t, s_k - 0) = B_k(t)$ , причем:

$$\lim_{\substack{s=0 \\ t_2 \rightarrow t_1}} \frac{\sqrt[n]{\{A_1(t_2, s) - A_1(t_1, s)\}}}{t_2 - t_1} = 0 \quad \text{при } t_1, t_2 \rightarrow +\infty;$$

$$\lim_{\substack{\alpha_k(t_2) - \alpha_k(t_1) \\ t_2 \rightarrow t_1}} = 0 \quad \text{при } t_1, t_2 \rightarrow +\infty;$$

$$\lim_{\substack{\|B_k(t_2) - B_k(t_1)\| \\ t_2 \rightarrow t_1}} = 0 \quad \text{при } t_1, t_2 \rightarrow +\infty.$$

$\sum_{k=1}^{\infty} \|B_k(t)\|$  равномерно сходится при  $0 \leq t < \infty$ .

Рассмотрим всевозможные предельные операторы  $A_{\omega}(s)$ , порождаемые любой последовательностью  $t_n \rightarrow +\infty$ :

$$A(t_n, s) \rightarrow A_{\omega}(s).$$

Для того чтобы краевая задача (3) имела ограниченное решение  $y(t)$  при всех ограниченных  $f(t)$  и  $\varphi(t)$ , необходимо и достаточно, чтобы все корни  $z$  уравнения

$$z \exp \left[ \text{сп.} \left\{ \int_0^a z^s dA_{\omega}(s) \right\} \right] = 1 \quad (4)$$

лежали вне единичного круга.

Так же как в заметке (3), число  $z = \rho e^{i\varphi}$  ( $-\pi \leq \varphi < \pi$ ) мы называем корнем уравнения (4), если существует такое целое  $k$  и такое  $\lambda$   $\lambda \in \text{сп.} \left\{ \int_0^a \rho^s e^{i(\varphi+2k\pi)s} dA_{\omega}(s) \right\}$ , что  $ze^{\lambda} = 1$  при дополнительном условии

$\varphi + 2k\pi + \text{Im } \lambda = 0$ . (Такое определение обеспечивает замкнутость множества корней  $z$  и их непрерывную зависимость от  $A_{\omega}(s)$ .)

Доказательство теоремы 1 строится по следующему плану. Вначале рассматриваем краевую задачу

$$\frac{dy}{dt} - \sum_{k=0}^{n-1} \{A(s_{k+1}) - A(s_k)\} y(t - s_k) = f(t) \quad (0 \leq t < \infty), \quad s_k = ka/n, \quad (5)$$

$$y(t) = 0 \quad (t \leq 0),$$

для которой по значениям  $y_m(\theta) = y(t)$  при  $t = (m + 1 - \theta)a/n$  ( $m$  целое;  $0 \leq \theta < 1$ ) строим вспомогательную функцию  $\sum_{m=0}^{\infty} y_m(\theta) z^m$ . Для нее справедлива формула

$$\sum_{m=0}^{\infty} y_m(\theta) z^m = \left( I - z \exp \left[ \frac{a}{n} \sum_{k=0}^{n-1} B(s_k) z^k \right] \right)^{-1} \int_0^{a/n} \exp \left[ \left( \frac{a}{n} - \tau \right) \sum_{k=0}^{n-1} B(s_k) z^k \right] \times$$

$$\times \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} f \left[ (m - \theta) \frac{a}{n} + \tau \right] z^m \right\} d\tau \quad (6)$$

(здесь  $B(s_k) = A(s_{k+1}) - A(s_k)$ ,  $s_k = ka/n$ ,  $k = 0, 1, \dots, n-1$ ).

Анализируя формулу (6), можно показать, что краевая задача (5) при всех ограниченных  $f(t)$  имеет ограниченное решение  $y(t)$  тогда и только тогда, когда все корни  $z$  уравнения

$$z \exp \left[ \text{сп.} \left\{ \sum_{k=0}^{n-1} z^{s_k} B(s_k) \right\} \right] = 1$$

лежат вне единичного круга.

Опираясь на формулу (6), можно получить достаточно точную оценку решения  $y(t)$  краевой задачи (5), которая позволяет прийти к теореме 1 путем аппроксимаций.

Примечание. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что формула (6) и теорема 1 получены для некоммутирующего семейства операторов  $A(t, s)$ , тогда как в <sup>(3)</sup> рассматривались только попарно перестановочные операторы.

Следствие. Пусть  $A(t, s) \equiv r(t, s)$  — комплекснозначная функция. Тогда, как и вообще в случае конечномерности  $\tilde{E}$ , компактность семейства  $A(t, s)$  следует из ограниченности  $|r(t, 0)| \leq C_1 (0 \leq t < \infty)$ . В этом случае уравнению (4) будет соответствовать скалярное уравнение:

$$z \exp \left[ \int_0^a z^s dr_\omega(s) \right] = 1.$$

Замечание. Если на семейство операторов  $A(t, s)$  наложить дополнительное условие

$$\int_0^\infty R^s \|dA(t, s)\| \leq C_2 \quad (C_2 \text{ не зависит от } t)$$

при некотором  $R > 1$ , то теорема 1 остается справедливой для случая  $t = +\infty$ .

Теорема 2. Рассмотрим краевую задачу:

$$\begin{aligned} y^{(n)} - \sum_{k=0}^{n-1} A_k(t) y^{(k)}(t - \alpha_k(t)) &= f(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y^{(k)}(t) &= \varphi_k(t) \quad (t \leq 0); \quad \alpha_k(t) \geq 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь  $\{A_k(t)\}$  — непрерывные семейства линейных операторов, действующих в  $\tilde{E}$ , которые удовлетворяют следующим условиям:

1.  $\{A_k(t)\}$  компактны: из всякой последовательности  $\{A_k(t_m)\}$  можно выделить сходящуюся по норме часть.

2.  $\lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{\|A_k(t_2) - A_k(t_1)\|}{t_2 - t_1} = 0$  при  $t_1, t_2 \rightarrow +\infty$ .

Пусть, далее,  $\alpha_k(t)$  — неотрицательные ограниченные функции, удовлетворяющие условию

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{\alpha_k(t_2) - \alpha_k(t_1)}{t_2 - t_1} = 0 \quad \text{при } t_1, t_2 \rightarrow +\infty.$$

Рассмотрим всевозможные предельные операторы  $A_k^{(\omega)}$  и предельные значения функций  $\alpha_k^{(\omega)}$ , порождаемые любыми общими последовательностями  $t_m \rightarrow +\infty$ :

$$A_k(t_m) \rightarrow A_k^{(\omega)}, \quad \alpha_k(t_m) \rightarrow \alpha_k^{(\omega)}.$$

Для того чтобы краевая задача (7) имела ограниченное решение  $y(t)$  при всех ограниченных  $f(t)$  и  $\varphi_k(t)$ , необходимо и достаточно, чтобы все корни  $z$  системы двух уравнений

$$\text{сп.} \left\{ \lambda^n I - \sum_{k=0}^{n-1} A_k^{(\omega)} \lambda^k z^{\alpha_k^{(\omega)}} \right\} = 0, \quad ze^\lambda + 1 \tag{8}$$

лежали вне единичного круга.

При этом число  $z = \rho e^{i\varphi}$  ( $-\pi \leq \varphi < \pi$ ) мы называем корнем системы уравнений (8), если существует такое целое  $m$  и такое  $\lambda$ , что при  $z^{\alpha_k^{(\omega)}} = \rho^{\alpha_k^{(\omega)}} e^{i(\varphi+2m\pi)\alpha_k^{(\omega)}}$  спектр оператора  $\left\{ \lambda^n I - \sum_{k=0}^{n-1} A_k^{(\omega)} \lambda^k z^{\alpha_k^{(\omega)}} \right\}$  содержит нулевую точку;  $ze^\lambda = 1$  при дополнительном условии  $\varphi + 2m\pi + \operatorname{Im} \lambda = 0$ . (Такое определение корней обеспечивает их непрерывную зависимость от параметров  $A_k^{(\omega)}$ ,  $\alpha_k^{(\omega)}$ , входящих в систему (8).)

Доказательство теоремы 2 полностью опирается на формулу (6).

Одесский гидрометеорологический институт

Поступило  
23 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> З. И. Рехлицкий, ДАН, 111, № 1 (1956). <sup>2</sup> З. И. Рехлицкий, ДАН, 118, № 3 (1958). <sup>3</sup> З. И. Рехлицкий, ДАН, 125, № 1 (1959). <sup>4</sup> М. А. Рутман, ДАН, 101, № 2 (1955). <sup>5</sup> М. А. Рутман, ДАН, 101, № 6 (1955). <sup>6</sup> М. А. Рутман, ДАН, 108, № 5 (1956).

В. А. СКВОРЦОВ

ВЗАИМООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ОБЩИМ ИНТЕГРАЛОМ ДАНЖУА  
И ТОТАЛИЗАЦИЕЙ  $(T_{2s})_0$

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 IV 1959)

Известен ряд обобщений интеграла Лебега, позволяющих интегрировать любую конечную сумму всюду сходящегося тригонометрического ряда. К таким обобщениям относится введенная Данжуа операция интегрирования, названная тотализацией  $(T_{2s})_0$  <sup>(1)</sup>, а также несколько интегралов перроновского типа: интеграл Марцинкевича — Зигмунда <sup>(2)</sup>,  $L^2$ -интеграл Джеймса <sup>(3)</sup>, SCP-интеграл Беркиля <sup>(4)</sup>. С другой стороны, известен узкий интеграл Данжуа и общий интеграл Данжуа <sup>(5)</sup>. Из определения интегралов Марцинкевича — Зигмунда, Джеймса и Беркиля непосредственно следует, что они покрывают узкий интеграл Данжуа, не противоречат ему. Исходя из определения тотализации  $(T_{2s})_0$ , можно показать, что она также покрывает узкий интеграл Данжуа и не противоречит ему. После этого возникает вопрос, каково взаимоотношение между общим интегралом Данжуа, с одной стороны, и тотализацией  $(T_{2s})_0$  (а также упомянутыми выше интегралами перроновского типа), с другой стороны.

Ответ на этот вопрос дается построенным нами примером, который показывает, что тотализация  $(T_{2s})_0$  и указанные интегралы перроновского типа противоречат общему интегралу Данжуа, т. е. существует функция  $f(x)$ , интегрируемая как в смысле общего интеграла Данжуа, так и в смысле остальных перечисленных выше определений интеграла, причем значение общего интеграла Данжуа от  $f(x)$  отличается от значения интеграла от той же функции в смысле тотализации  $(T_{2s})_0$ , а также от значений названных выше интегралов перроновского типа.

Чтобы построить функцию  $f(x)$ , обладающую перечисленными выше свойствами, мы определяем функцию  $F(x)$ , удовлетворяющую следующим трем условиям:

1. На специально построенном совершенном множестве  $P \subset [0, a]$ , где  $P = 0$ ,  $F(x)$  совпадает с непрерывной функцией  $R(x)$ , постоянной на каждом смежном к множеству  $P$  интервале, но не являющейся тождественно постоянной. Тем самым  $F(x)$  не обладает  $N$ -свойством Лузина на отрезке  $[0, a]$ .

2.  $F(x)$  обладает в каждой точке отрезка  $[0, a]$  SCP-производной  $f(x)$ , которая, как известно, определяется равенством

$$f(x) = SCDF(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\int_x^{x+h} F(t) dt - \int_x^{x-h} F(t) dt}{h^2}.$$

3.  $F(x)$  имеет в каждой точке дополнения к множеству  $P$  обычную конечную производную, которая, очевидно, совпадает с  $f(x)$  на этом дополнении, т. е. почти всюду на  $[0, a]$

$$f(x) = F'(x).$$

Отсюда следует, что  $F(x)$  есть  $ACG$ -функция (см. <sup>(5)</sup>, стр. 322) на дополнении к множеству  $P$ .

Из условия 2 следует, что  $F(x)$  является неопределенным SCP-интегралом Беркиля от своей SCP-производной  $f(x) = SCDF(x)$  <sup>(4)</sup>.

Из условия 2 также следует, что  $F(x)$  обладает в каждой точке отрезка  $[0, a]$  симметрической производной Бореля, равной  $SC$ -производной (см. (2), лемма 28). Поэтому  $F(x)$  является также неопределенным интегралом Марцинкевича — Зигмунда от  $f(x)$ .

$SC$ -производная от  $F(x)$  есть в то же время вторая шварцева производная от

$$\Phi(x) = \int_0^x F(t) dt,$$

т. е. в каждой точке отрезка  $[0, a]$

$$D^2\Phi(x) = SCDF(x) = f(x), \quad F(x) = \Phi'(x).$$

Операция Данжуа  $(T_{2s})_0$  по известной конечной второй шварцевой производной  $f(x)$  от непрерывной функции  $\Phi(x)$  восстанавливает эту исходную функцию  $\Phi(x)$  с точностью до линейной функции. Первая обычная производная от  $\Phi(x)$ , которая в общем случае существует почти всюду (см. (1), § 66), принимается в качестве неопределенного тотала о функции  $f(x)$ .

Таким образом, описанная выше функция  $F(x)$  является неопределенным тоталом в смысле  $(T_{2s})_0$  от функции  $f(x)$ .

Наконец,  $\Phi(x)$  в то же время есть с точностью до линейной функции  $P^2$ -интеграл Джеймса от  $f(x)$ , причем функцию  $F(x) = \Phi'(x)$  и здесь можно рассматривать как первую примитивную.

Рассмотрим функцию

$$\Psi(x) = F(x) - R(x), \quad (1)$$

где  $R(x)$  — функция, упомянутая в условии 1. Мы видим, что  $\Psi(x) = 0$  на  $P$ , а на каждом смежном интервале отличается от  $F(x)$  на постоянную. Следовательно,

$$\Psi'(x) = F'(x) = f(x)$$

на дополнении к  $P$ , т. е. почти всюду на  $[0, a]$ .

Из условия 3 и равенства (1) следует, что  $\Psi(x)$  есть  $ACG$ -функция на всем отрезке  $[0, a]$ . Значит,  $\Psi(x)$  есть неопределенный общий интеграл Данжуа от  $f(x) = D^2\Phi(x)$ , а также интеграл в смысле Хинчина (6) (так как  $\Psi(x)$  имеет почти всюду обычную производную).

Значит,  $f(x)$  интегрируема как в смысле общего интеграла Данжуа и в смысле интеграла Хинчина, так и в смысле тотализации  $(T_{2s})_0$ , а также интегралов Марцинкевича — Зигмунда, Джеймса и Беркиля. Но общий интеграл Данжуа и интеграл Хинчина дают в результате функцию  $\Psi(x)$ , в то время как тотализация  $(T_{2s})_0$  и остальные перечисленные выше интегралы дают в результате функцию  $F(x)$ , отличающуюся от  $\Psi(x)$  на функцию  $R(x)$ , которая не является постоянной. Это означает, что тотализация  $(T_{2s})_0$ , а также интеграл Марцинкевича — Зигмунда,  $SCP$ -интеграл Беркиля и  $P^2$ -интеграл Джеймса противоречат общему интегралу Данжуа и интегралу Хинчина.

Отметим, что попутно показано, что тотализация  $(T_{2s})_0$  и названные выше интегралы перроновского типа не обязательно обладают  $N$ -свойством Лузина.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Denjoy, *Leçons sur le calcul des coefficients d'une série trigonométrique*, Paris 1941—1949.
- <sup>2</sup> J. Marcinkiewicz, A. Zygmund, *Fund. Math.*, **26**, 1 (1936).
- <sup>3</sup> P. D. James, *Canad. J. Math.*, **2**, 3, 297 (1950).
- <sup>4</sup> J. Z. Birkhill, *Proc. London Math. Soc.*, **1**, 1, 46 (1951).
- <sup>5</sup> С. Сакс, *Теория интеграла*, ИЛ, 1949.
- <sup>6</sup> А. Я. Хинчин, *Матем. сборн.*, **30**, 4, 543 (1918).

МАТЕМАТИКА

В. А. ТОПОНОГОВ

РИМАНОВЫ ПРОСТРАНСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ ПРЯМЫЕ ЛИНИИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 29 IV 1959)

В работе рассматривается  $m$ -мерное полное риманово пространство  $R^m$  неотрицательной кривизны, которое, для простоты, предполагается сконечно дифференцируемым\*. Относительно таких пространств доказывается следующая теорема.

Теорема 1. Если в  $R^m$  существует геодезическая линия, каждый пререзок которой является кратчайшей, то  $R^m$  можно представить как прямое метрическое произведение прямой и  $(m-1)$ -мерного риманова пространства  $R^{m-1}$  неотрицательной кривизны.

Для  $m=2$  эта теорема была доказана Кон-Фоссеном (1).

Доказательство теоремы 1 опирается на следующие две теоремы, доказанные в (2).

Теорема 2. В пространстве  $R^m$  выполняется условие выпуклости А. Д. Александрова (см. (3), стр. 101).

Теорема 3. Углы произвольного треугольника в  $R^m$ , составленного из кратчайших, не меньше соответствующих углов плоского евклидова треугольника с теми же длинами сторон.

Введем ряд необходимых для дальнейшего обозначений и понятий. Будем называть лучом (прямой линией) полугеодезическую (геодезическую), каждый отрезок которой есть кратчайшая.

Пусть  $p$  — прямая линия. Введем на  $p$  параметризацию  $P(t)$  с помощью длины дуги  $t$ ,  $-\infty < t < \infty$ . Соединим произвольную точку  $Q$   $P(t)$  кратчайшей  $QP(t)$ . Используя полноту пространства  $R^m$ , можно показать, что  $QP(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ ,  $t \rightarrow -\infty$  сходятся к лучам  $\alpha^+(Q)$ , соответственно  $\alpha^-(Q)$ .

Геодезическую  $q$  назовем параллельной  $p$ , если на ней существует такая точка  $Q$ , что  $q = \alpha^+(Q) \cup \alpha^-(Q)$ . Пусть, далее,  $ABC$  — треугольник в  $R^m$ ; через  $A'B'C'$  будем обозначать треугольник евклидовой плоскости, у которого стороны равны соответственным сторонам треугольника  $ABC$ .

Докажем ряд вспомогательных лемм, причем будем считать, что мы всегда находимся в условиях теоремы 1, т. е. в  $R^m$  всегда существует прямая линия  $p$ .

Элементарными рассуждениями легко доказывается:

Лемма 1. Пусть  $A_nB_nC_n$  — треугольник евклидовой плоскости. Если сторона  $A_nC_n$  постоянна, а стороны  $A_nB_n$  и  $B_nC_n$  стремятся к бесконечности, то предельные значения углов  $B_nA_nC_n$  и  $B_nC_nA_n$  будут равняться  $\pi/2$  тогда и только тогда, когда  $\lim_{n \rightarrow \infty} (A_nB_n - B_nC_n) = 0$ .

Лемма 2. Через каждую точку  $Q$  пространства  $R^m$  проходит единственная прямая  $q$ , параллельная  $p$ .

Доказательство. Опустим из точки  $Q$  на прямую  $p$  перпендикуляр  $QP(t_0)$ . На стороне треугольника  $P'(t)Q'P'(-t)$  возьмем точку

\* На самом деле достаточно потребовать, чтобы пространство  $R^m$  было трижды непрерывно дифференцируемым.

$P'(t_0)$  так, чтобы  $P'(t_0)P'(t) = P(t_0)P(t)$ . Тогда с помощью теоремы нетрудно доказать, что  $P'(t_0)Q' < P(t_0)Q$  при любом  $t$ .

Элементарные соображения теперь показывают, что предел угла  $P'(t)Q'P'(-t)$  при  $t \rightarrow \infty$  равен  $\pi$  и, следовательно, по теореме 3, предел угла  $P(t)QP(-t)$  также равен  $\pi$ . Таким образом, оба луча  $\alpha^+(Q)$  и  $\alpha^-(Q)$  лежат на одной геодезической  $q(Q)$ . Пусть теперь  $B \in q(Q)$ . Применяя рассуждения, аналогичные предыдущим, можно доказать, что либо  $\alpha^+(B)$  и  $\alpha^-(B)$  лежат на той же геодезической  $q(Q)$ . Поскольку  $B$  — произвольная точка  $q$ , отсюда следует, что геодезическая  $q(Q)$  есть прямая. Лемма доказана.

Лемма 3. Пусть  $q$  — прямая, параллельная  $p$ ,  $Q \in q$ ,  $P \in p$ ,  $QP$  — кратчайшая. Обозначим через  $Q'_+$ ,  $P'_+(Q'_-, P'_-)$  предельные значения углов  $P'(t)Q'P'$ ,  $P'(t)P'Q'$  треугольника  $P'(t)P'Q'$ , а через  $Q'_-$ ,  $P'_-(Q'_-, P'_-)$  — предельные значения углов  $P(t)QP$ ,  $P(t)PQ$  при  $t \rightarrow \infty$  ( $t \rightarrow -\infty$ ). Тогда

$$\begin{aligned} P'_+ + Q'_+ &= P'_- + Q'_- = \pi, \\ Q'_+ + Q'_- &= P'_+ + P'_- = \pi. \end{aligned} \quad (1)$$

Доказательство. В силу теоремы 3,  $P'_+ \leq P'_-$ , а так как  $P'_+ + Q'_+ = \pi$ , то  $Q'_+ \geq \pi - P'_+$ ; но тогда, снова в силу теоремы 3,

$$Q'_+ \geq Q'_- \geq \pi - P'_-. \quad (2)$$

Аналогично можно получить, что

$$Q'_- \geq Q'_+ \geq \pi - P'_+. \quad (3)$$

С другой стороны,

$$Q'_+ + Q'_- = P'_+ + P'_- = \pi. \quad (4)$$

Из (2), (3) и (4) следует (1).

Лемма 4. Пусть  $q$  — прямая, параллельная  $p$ ,  $P(0)Q(0)$  — их общий перпендикуляр. Тогда кратчайшие  $P(t)Q(t)$  суть также общие перпендикуляры к  $p$  и  $q$ . Здесь  $t$  — длина дуги.

Доказательство. Возьмем некоторое  $t_0 > 0$  и построим четырехугольник  $P'(t)Q'(t_0)Q'(0)P'(0)$ , прикладывая по равной стороне  $P'(t)Q'(0)$  два треугольника  $P'(t)Q'(0)P'(0)$  и  $P'(t)Q'(0)Q'(t_0)$ . На стороне  $P'(t)P'(0)$  возьмем такую точку  $P'(t_0)$ , что  $P'(0)P'(t_0) = P(0)P(t_0) = t_0$ .

С помощью леммы 2 и теоремы 3 нетрудно показать, что прямые  $Q'(t_0)Q'(0)$ ,  $Q'(0)P'(t)$  и  $P'(t)Q'(t_0)$  стремятся к одной и той же прямой при  $t \rightarrow \infty$ . Кроме того, лемма 3 утверждает, что предельные значения углов  $P'(t)Q'(0)P'(0)$  и  $P'(t)P'(0)Q'(0)$  равны  $\pi/2$ . Но тогда учитывая равенство  $P'(t_0)P'(0) = Q'(t_0)Q'(0)$ , легко покажем, что и углы  $P'(t)Q'(t_0)P'(t_0)$ ,  $P'(t)P'(t_0)Q'(t_0)$  также стремятся к  $\pi/2$  при  $t \rightarrow \infty$ . Следовательно (см. лемму 1),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (P'(t)Q'(t_0) - P'(t)P'(t_0)) = 0. \quad (5)$$

Применяя теперь к треугольникам  $P(t)Q(t_0)P(t_0)$  и  $P'(t)Q'(t_0)P'(t_0)$  предельное соотношение (5), лемму 1, теорему 3 и лемму 3, мы получим доказательство леммы 4.

Обычными методами вариационного исчисления легко доказывается:

Лемма 5. В условиях леммы 4, расстояние между  $P(t)$  и  $Q(t)$  при любом  $t$  равно  $P(0)Q(0)$ .

Лемма 6. Пусть  $q_1$  и  $q_2$  — две прямые, параллельные  $p$ , и пусть  $PQ$  и  $PQ_2$  — общие перпендикуляры  $p$  и  $q_1$ , соответственно,  $p$  и  $q_2$ . Тогда кратчайшая  $Q_1Q_2$  есть общий перпендикуляр к  $q_1$  и  $q_2$ .

Доказательство. Утверждение леммы 6 вытекает из леммы 1, теоремы 3 и леммы 3.

**Доказательство теоремы 1.** Пусть  $P$  — произвольная точка ямой  $p$ . Определим в пространстве  $R^m$  множество точек  $M(P)$ , обладающих следующим свойством: точка  $Q$  принадлежит  $M(P)$ , если найдется кратчайшая  $QP$ , перпендикулярная к  $p$ . Если  $P_1$  и  $P_2$  — две различные точки  $p$ , то, используя леммы 4 и 6, можно показать, что  $(P_1) \cap M(P_2) = 0$ .

А. Докажем, что  $M(P)$  есть бесконечно дифференцируемое многообразие  $R^{m-1}(P)$  размерности  $m-1$  и что любая прямая  $q$ , параллельная  $p$ , пересекает  $R^{m-1}(P)$  под прямым углом. Пусть  $Q \in M(P)$ . Обозначим через  $q(Q)$  прямую, параллельную  $p$  и проходящую через  $Q$ . Проведем через  $Q$  все геодезические линии, перпендикулярные к  $q(Q)$ . Получим бесконечно дифференцируемую поверхность  $F(Q)$  размерности  $m-1$ . Помощью лемм 4 и 6 нетрудно доказать, что в достаточно малой окрестности  $Q$  множество  $M(P)$  и поверхность  $F(Q)$  совпадают; тем самым оказано утверждение пункта А.

В. Пусть  $Q \in R^m$ ; обозначим через  $\bar{Q}$  точку пересечения прямой  $q(Q)$   $R^{m-1}(P)$ , а через  $x^m$  — расстояние от  $Q$  до  $\bar{Q}$ .

Если  $u^1, u^2, \dots, u^{m-1}$  — координаты  $\bar{Q}$  на  $R^{m-1}(P)$ , то точке  $Q$  сопоставим координаты  $u^1, u^2, \dots, u^{m-1}, x^m$ . В этих координатах элемент линии пространства  $R^m$  можно записать в виде (см., например, <sup>(4)</sup>, стр. 478):

$$ds^2 = g_{ik} du^i du^k + dx^{m^2}, \quad i, k = 1, \dots, (m-1). \quad (6)$$

При этом, в силу леммы 5, функции  $g_{ik}$  не зависят от  $x^m$ , т. е., если  $P_1$  и  $P_2$  — две различные точки  $p$ , то  $R^{m-1}(P_1)$  и  $R^{m-1}(P_2)$  изометричны друг другу.

С. Определим теперь риманово пространство  $\tilde{R}^m$  как прямое произведение прямой линии и риманова пространства  $R^{m-1}(P)$ . В пространстве  $\tilde{R}^m$  можно ввести координаты, сопоставив точке  $\tilde{Q}(\bar{Q}, x)$  координаты  $u^1, u^2, \dots, u^{m-1}, x$ , где  $u^1, u^2, \dots, u^{m-1}$  — координаты точки  $\bar{Q}$  пространства  $R^{m-1}(P)$ . В этих координатах линейный элемент  $\tilde{R}^m$  можно записать в виде:

$$ds^2 = g_{ik} du^i du^k + dx^2, \quad i, k = 1, \dots, (m-1), \quad (7)$$

где  $g_{ik} du^i du^k$  — линейный элемент пространства  $R^{m-1}(P)$ .

Если теперь точке  $Q \in R^m$  с координатами  $u^1, u^2, \dots, u^{m-1}, x^m$  сопоставить точку  $\tilde{Q} \in \tilde{R}^m$  с теми же координатами, то полученное соответствие, в силу (6) и (7), будет изометричным отображением  $R^m$  на  $\tilde{R}^m$ , ем доказательство теоремы завершается.

Таким же методом можно доказать теорему, аналогичную теореме 1, римановых пространствах неотрицательной кривизны, содержащих несколько прямых линий.

**Теорема 4.** Пусть в  $R^m$  через точку  $P$  проходит  $k$  независимых прямых. Тогда  $R^m$  можно представить как прямое произведение евклидова пространства  $E^k$  размерности  $k$  и риманова пространства  $R^{m-k}$  размерности  $(m-k)$ .

Можно определить понятие независимости для прямых, не проходящих через одну точку, и доказать соответствующее обобщение теоремы 4.

Институт радиофизики и электроники  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
30 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. Сohn - Vosse n, Матем. сборн., 1 (43), № 2 (1936). <sup>2</sup> В. А. Топонов, ДАН, 115, 672 (1957). <sup>3</sup> А. Д. Александров, Внутренняя геометрия выпуклых поверхностей, 1948. <sup>4</sup> П. К. Ращевский, Риманова геометрия и тензорный анализ, 1953.

Б. И. ДАВЫДОВ

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

(Представлено академиком М. А. Леонтьевичем 20 IV 1959)

Применим полученные нами в <sup>(1)</sup> уравнения к турбулентному пограничному слою у твердой стенки. Как хорошо известно, в стационарных условиях ( $d/dt = 0$ ) средняя скорость в нем пропорциональна расстоянию от стенки  $y$ :  $U_x \sim \log y$  (ось  $x$  направлена вдоль потока,  $y$  — нормали к стенке; штрихом мы будем обозначать дифференцирование по  $y$ ). Уравнение (2) из <sup>(1)</sup> дает тогда

$$R'_{xy} + \frac{\partial P}{\partial x} = 0, \quad R_{xy} = (a - y) \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (1)$$

Здесь  $a$  означает половину ширины потока, а в круглой трубе — ее радиус.

Уравнение (7) из <sup>(1)</sup> дает

$$1/2 S'_y + R_{xy} U'_x + Q = 0. \quad (2)$$

Мы пренебрегаем правой стороной уравнения. При больших значениях числа Рейнольдса она имеет значение только в ламинарном пограничном подслое, который мы сейчас не рассматриваем. Далее, для составляющей  $R_{yy}$  формула (6) из <sup>(1)</sup> дает, если отбросить пренебрежимо малый в пограничном слое член  $S'_{yyy}$ :

$$\frac{\beta Q}{R} (R_{yy} - \frac{1}{3} R) + B_{yy} - \frac{1}{3} B_{kk} + \frac{2}{3} Q = 0. \quad (3)$$

Наконец, для  $R_{xy}$  получаем, отбрасывая  $B_{xy}$  и опять-таки пренебрегая  $S'_{xyy}$ , что законно не только в пограничном слое:

$$R_{yy} U'_x + \frac{\beta Q}{R} R_{xy} = 0. \quad (4)$$

В турбулентном пограничном слое, т. е. в слое, в котором можно считать  $R_{xy} = \text{const}$ ,  $S'_y \ll Q$  <sup>(2)</sup>, и в уравнении (2) ее можно не учитывать. Тогда получается локальный баланс энергии

$$Q = - R_{xy} U'_x \quad (5)$$

и (4) дает

$$R_{yy} = \beta R_{xy}^2 / R. \quad (6)$$

С этим значением  $R_{yy}$  равенство (3) удовлетворяется, если для  $B_{yy}$  положить, считая, что отличается от нуля только составляющая  $B_{yy}$ :

$$B_{yy} = 1/2 R_{xy} U'_x (2 - \beta + 3 \beta^2 R_{xy}^2 / R^2). \quad (7)$$

Введем турбулентную вязкость  $N$  так, чтобы  $R_{xy} = -N \partial U_x / \partial y$ :

$$N = - R_{ik} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_m} \right)^{-2}. \quad (8)$$

В пограничном слое  $N \sim y$ , в средней части потока она мало меняется

Мы можем теперь записать равенство (7) в тензорном виде

$$B_{ij} = \frac{1}{2} N \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \frac{\partial U_k}{\partial x_j} \left( \beta - 2 - 3\beta^2 N \frac{R_{lm}}{R^2} \frac{\partial U_l}{\partial x_m} \right). \quad (9)$$

Это выражение пригодно, разумеется, не только в турбулентном пограничном слое, но и во всей вообще турбулентной области.

Для пограничного слоя  $B_{ij}$  входит только в диагональные составляющие (6) из (1); в равенство для  $R_{xy}$  он не входит, как мы и считали. Имяние  $B_{ij}$  распространяется и на среднюю часть потока, но там оно забывает. Оно приводит к наблюдаемому на опыте замедлению роста  $R$  с удалением от оси потока.

В пограничном слое из равенств (3), (6) и (7) вытекает (5). Уравнение (2) дает тогда  $S_y = 0$ . Этим равенством и определяется ход  $R$  в турбулентном пограничном слое. Получается медленный, логарифмический рост  $R$  с приближением к стенке, что согласуется с экспериментальными данными.

У нас еще не хватает дифференциального уравнения для турбулентной диссипации  $Q$ . Именно из этого уравнения для турбулентного пограничного слоя должен получаться логарифмический профиль средних скоростей.

Попытки вывести уравнение для  $Q$  из уравнений гидродинамики наливаются на серьезные затруднения. В уравнениях при этом появляются лишние моменты, содержащие производные  $v_i$ , о которых трудно сказать что-либо определенное. Мы будем поэтому исходить из физических соображений.

Уравнение для  $Q$  должно быть аналогично уравнению энергии (7) (1). Если рассматривать  $Q$  как «переносимую величину», то в уравнение для  $dQR/dt$  должен, во всяком случае, входить дифференциальный член  $\partial QS_k / \partial x_k$ . Остальные члены уравнения с точностью до постоянных множителей должны при этом отличаться от уравнения энергии только множителем  $Q$ .

Число неизвестных постоянных можно сократить до одной, если есть хорошо известный из опыта закон убывания интенсивности однодной турбулентности с течением времени:  $R \sim 1/t$  (3).

Пренебрегая правой стороной уравнения энергии, мы имеем для однодной турбулентности

$$\frac{1}{2} \frac{dR}{dt} + Q = 0, \quad \frac{1}{2} \frac{dQR}{dt} + \alpha_1 Q^2 = 0.$$

Для того чтобы получился требуемый закон вырождения, мы здесь должны положить  $\alpha_1 = 3$ .

Наше уравнение принимает, таким образом, вид

$$\frac{1}{2} \frac{dQR}{dt} + \alpha_2 \frac{\partial QS_k}{\partial x_k} + \alpha_3 QR_{kl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + 3Q^2 = 0.$$

Рассмотрим для стационарного случая середину симметричного потока. Там третий член этого уравнения обращается в нуль, так же как  $\partial Q / \partial x_k$ , и мы получаем:

$$\alpha_2 Q \partial S_k / \partial x_k + 3Q^2 = 0.$$

Сравнивая это с уравнением энергии, находим  $\alpha_2 = 3/2$ .

В результате, обозначая еще  $\alpha_3 = 3/2(2 - \gamma)$ , мы получаем искомое уравнение

$$\frac{1}{3} \frac{dQR}{dt} + \frac{\partial QS_k}{\partial x_k} + (2 - \gamma) QR_{kl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + 2Q^2 = 0. \quad (10)$$

В него вошла только одна эмпирическая безразмерная постоянная  $\gamma$ .

Для турбулентного пограничного слоя это уравнение дает

$$(QS_y)' + (2 - \gamma) QR_{xy} U'_x + 2Q^2 = 0. \quad (1)$$

Из уравнения (11) вытекает логарифмический профиль средних скоростей. При этом  $Q \sim U'_x \sim 1/y$ ,  $R_{xy}$  и  $S_y$  постоянны и все члены уравнения  $\sim 1/y$ .

Равенство (10) и уравнения (2), (6) и (11) из <sup>(1)</sup> вместе с выражением (9) для добавочного тензора  $B_{ij}$  дают полную систему дифференциальных уравнений для неизвестных функций  $U_i$ ,  $P$ ,  $R_{ij}$ ,  $S_{ijk}$  и  $Q$ . Чем же касается граничных условий, то для потоков, ограниченных твердыми стенками, можно разбить весь поток на турбулентную область (включающую и турбулентный пограничный слой) и ламинарный подслой, прилегающий к стенке. Условием сшивания решений для этих двух областей будет непрерывность  $U_i$  и  $\partial U_i / \partial x_j$ . Указанные выше асимптотические выражения для  $Q$  и  $R_{ij}$  в турбулентном пограничном слое будут играть роль граничных условий для турбулентной области. Граничное условие для  $S_{ijk}$  при этом получается из этих выражений с помощью уравнения (11) из <sup>(1)</sup>.

Для некоторой проверки уравнений, а также для определения эмпирических постоянных мы воспользуемся результатами опытов Лойфера <sup>(2)</sup>, исследовавшего турбулентный поток в круглой трубе при больших значениях числа Рейнольдса. При этом мы будем пользоваться только измерениями средних скоростей и вторых моментов, как наиболее надежными.

Для определения постоянной  $\beta$  удобнее всего воспользоваться равенством (6) для пограничного слоя, вытекающим из (4) и (5). Это в то же время даст и проверку первого, основного члена выражения (5) из <sup>(1)</sup>, входящего в равенство (4). По измерениям Лойфера при изменении  $y/a$  от 0,07 до 0,2 ( $a$  — радиус трубы,  $y$  — расстояние от стенки)  $\beta$  изменяется приблизительно с 10,4 до 9,8. Это можно считать удовлетворительным постоянством. Приближенно можно положить  $\beta \approx 10$ .

Постоянную  $\beta_1$  в уравнении (11) из <sup>(1)</sup> удобнее всего определить по данным, относящимся к оси потока, приравнивая дивергенцию от потока энергии в точке  $r = 0$  ее диссипации. Последнюю можно при этом найти, пользуясь равенством (4) (прямые измерения диссипации, по-видимому, недостаточно надежны, так же как и измерения третьих моментов). Измерения Лойфера дают таким путем с хорошей точностью  $\beta_1 \approx \beta$ .

Наконец, постоянная  $\gamma$  в уравнении (11) определяется точно таким же способом. При этом приходится все величины раскладывать по степеням  $r$  и учитывать члены, пропорциональные  $r^2$ . Это дает  $\gamma \approx 0,15$ . Таким образом, у нас получается, собственно, только две безразмерные эмпирические постоянные

$$\beta = \beta_1 = 10, \quad \gamma = 0,15. \quad (12)$$

Более точные опыты должны показать, в какой мере эти величины, входящие в уравнения, действительно постоянны; это и будет проверка самих уравнений.

Мы все время имели в виду прежде всего турбулентный поток, ограниченный твердыми стенками. Источником турбулентности при этом является пограничный слой, и он по существу и определяет всю структуру турбулентного потока. Выяснение того, насколько полученные выше уравнения применимы к потокам без твердых стенок, как, например, к турбулентности в струе, требует специального исследования. В особенности это относится к поправочному члену  $B_{ij}$ .

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР

Поступило  
16 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. И. Давыдов, ДАН, 127, № 4 (1959). <sup>2</sup> J. Laufer, NACA Rep., 117 (1954); A. A. Townsend, The Structure of Turbulent Shear Flow, Cambridge, 1956.

<sup>3</sup> Дж. К. Бэтчелор, Теория однородной турбулентности, гл. VII, ИЛ, 1955.

ГИДРОМЕХАНИКА

С. А. РЕГИРЕР

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЗАДАЧА МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ  
ДЛЯ ПОЛУПРОСТРАНСТВА

(Представлено акаадемиком Л. И. Седовым 25 IV 1959)

В рамках классической гидродинамики подробно изучены задачи о нестационарном одномерном течении вязкой жидкости в полупространстве. Настоящая заметка посвящена рассмотрению аналогичных задач для вязкой электропроводной жидкости в магнитном поле.

Пусть жидкость заполняет полупространство  $\Omega (y > 0)$ , линии тока и силовые линии индуцированного поля параллельны оси  $x$ , а силовые линии постоянного внешнего поля — оси  $y$ . Если давление зависит только от времени, то уравнения магнитной гидродинамики имеют точное решение

$$v_x = v(t, y), \quad v_y = v_z = 0, \quad H_x = H(t, y), \quad H_y = H_0 = \text{const}, \quad H_z = 0,$$

иначем

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \kappa H_0 \frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{\partial H}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + H_0 \frac{\partial v}{\partial y}, \quad (1)$$

где  $\kappa = \mu/4\pi\rho$ ,  $\beta = c^2/4\pi\mu\sigma$ , остальные обозначения общеприняты. Предельные условия для (1) в общем случае имеют вид

$$v(0, y) = f_1(y), \quad H(0, y) = f_2(y), \quad v(t, 0) = \varphi_1(t), \quad (2)$$

$$H(t, 0) = \varphi_2(t), \quad v(t, \infty) = H(t, \infty) = 0.$$

Система (1), (2) не имеет автомодельных решений типа  $\alpha_1(t)f[y\alpha_2(t)]$ , что формально связано с наличием в уравнениях (1) первых производных по координатам. Последнее обстоятельство приводит к мысли об использовании в дальнейшем исследовании результатов Д. Е. Долидзе (1). Полагая для простоты начальные условия в (2) нулевыми и применяя указанный метод с некоторыми несущественными изменениями, удается установить правдивость следующих утверждений.

Теорема 1. Система (1) при однородных краевых условиях (2) имеет класс функций  $L_2(0, \infty)$  только тривиальное решение \*.

Действительно, умножая уравнения (1) соответственно на  $v$  и  $\kappa H$ , складывая их и интегрируя по  $\Omega \times [0, t]$ , получим

$$\int_0^\infty (v^2 + \kappa H^2) dy = -2 \int_0^t dt \int_0^\infty (v v_y^2 + \lambda \beta H^2) dy,$$

также, в силу положительности  $v$ ,  $\kappa$ ,  $\beta$ , следует  $v = H = 0$ .

Теорема 2. Система (1) при предельных условиях (2) имеет не более одного решения.

\* Имеется в виду, что к  $L_2(0, \infty)$  принадлежат вместе с  $v$ ,  $H$  еще и  $v_y$ ,  $H_y$ . Здесь и далее индексами обозначены частные производные.

Доказательство проводится элементарно на основе теоремы 1.  
Теорема 3. Решение системы (1), (2) представляется формулами

$$v(t, y) = \tilde{v}(t, y) - \kappa H_0 \int_0^t dt \int_0^\infty H_\eta(\tau, \eta) G(v, y, \eta, t - \tau) d\eta, \quad (3)$$

$$H(t, y) = \tilde{H}(t, y) - H_0 \int_0^t dt \int_0^\infty v_\eta(\tau, \eta) G(\beta, y, \eta, t - \tau) d\eta,$$

где  $\tilde{v}(t, y), \tilde{H}(t, y)$  удовлетворяют соответственно уравнениям  $v_t - \nu v_{yy} = 0, H_t - \beta H_{yy} = 0$  и условиям (2), а  $G(x, y, \eta, t - \tau)$  есть функция Грина на уравнения теплопроводности для полупространства:

$$G(x, y, \eta, t - \tau) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \exp\left[-\frac{(y - \eta)^2}{4kt}\right] + \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{\eta^2}{4k\tau} - \frac{y^2}{4k(t - \tau)}\right]}{4\pi k \sqrt{\tau(t - \tau)^3}} y d\tau. \quad (4)$$

При этом функции  $v_\eta$  и  $H_\eta$  в (3) определяются из интегральных уравнений

$$v_y(t, y) = \tilde{v}_y(t, y) - \kappa H_0 \int_0^t dt \int_0^\infty H_\eta(\tau, \eta) G_y(v, y, \eta, t - \tau) d\eta, \quad (5)$$

$$H_y(t, y) = \tilde{H}_y(t, y) - H_0 \int_0^t dt \int_0^\infty v_\eta(\tau, \eta) G_y(\beta, y, \eta, t - \tau) d\eta.$$

Теорема 4. Система интегральных уравнений (5) имеет решение, которое может быть найдено методом последовательных приближений

Доказательства теорем 3 и 4 проводятся так же, как в работах (1, 2).

Для решения задачи (1), (2), как обычно для параболических уравнений, оказывается эффективным операционный метод, причем в целях сокращения вычислений удобно использовать прием, предложенный Д. В. Редозубовым (3, 4). В качестве примера приводим ниже формальное решение задачи, аналогичной по постановке классической задачи о диффузии вихревого слоя: найти  $v(t, y), H(t, y)$ , удовлетворяющие уравнениям (1) и условиям

$$v(0, y) = H(0, y) = H(t, 0) = v(t, \infty) = H(t, \infty) = 0, \quad v(t, 0) = U. \quad (6)$$

Уравнения (1) имеют исчезающие на бесконечности частные решения

$$v_i^* = \exp(\lambda t + \alpha_i y), \quad H_i^* = \varepsilon_i \exp(\lambda t + \alpha_i y),$$

где  $i = 1, 2$ ;  $\lambda$  — комплексный параметр и

$$\alpha_{1,2} = -\sqrt{\lambda a_1^2 + b} \mp \sqrt{\lambda a_2^2 + b}, \quad \varepsilon_i = \frac{\lambda - \nu \alpha_i^2}{\kappa H_0 \alpha_i},$$

$$a_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{\beta}} \pm \frac{1}{\sqrt{\nu}} \right), \quad b = \frac{\kappa H_0^2}{4\nu\beta}.$$

Решение уравнений (1), удовлетворяющее нулевым начальным условиям и условиям на бесконечности, представимо в виде

$$v = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} [C_1(\lambda)e^{\lambda_1 y} + C_2(\lambda)e^{\lambda_2 y}] e^{\lambda t} d\lambda; \quad (7)$$

$$H = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} [C_1(\lambda)\varepsilon_1(\lambda)e^{\lambda_1 y} + C_2(\lambda)\varepsilon_2(\lambda)e^{\lambda_2 y}] e^{\lambda t} d\lambda. \quad (8)$$

Определяя  $C_i(\lambda)$  из граничных условий (6) по таблице обратных преобразований Лапласа, вместо (7), (8) получим

$$v = -\frac{U}{4\pi i(V\sqrt{\beta} + v)} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \left( \frac{\lambda - v a_2^2}{a_2} e^{\alpha_1 y} - \frac{\lambda - v a_1^2}{a_1} e^{\alpha_2 y} \right) \frac{e^{\lambda t} d\lambda}{\lambda \sqrt{\lambda a_2^2 + b}}; \quad (9)$$

$$H = \frac{UH_0}{4\pi i(V\sqrt{\beta} + \beta)} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} (e^{\alpha_1 y} - e^{\alpha_2 y}) \frac{e^{\lambda t} d\lambda}{\lambda \sqrt{\lambda a_2^2 + b}}. \quad (10)$$

Подынтегральные функции в (9), (10) имеют простой полюс в точке  $\lambda = 0$  и точку разветвления  $\lambda = -b/a_1^2 = -s$ . Кроме того, для них содены все условия применимости леммы Жордана. Пользуясь ею, можно преобразовать решение (9), (10) к виду

$$\begin{aligned} v &= \frac{U}{\pi(V\sqrt{\beta} + v)} \left[ \pi(v + V\sqrt{\beta} e^{-2y\sqrt{b}}) - \right. \\ &\quad \left. - (V\sqrt{\beta} - v) \int_s^{\infty} \sqrt{\frac{ra_1^2 - b}{b - ra_2^2}} \cos y \sqrt{ra_1^2 - b} \operatorname{sh} y \sqrt{b - ra_2^2} \frac{e^{-rt} dr}{r} - \right. \\ &\quad \left. - (V\sqrt{\beta} + v) \int_s^{\infty} \sin y \sqrt{ra_1^2 - b} \operatorname{ch} y \sqrt{b - ra_2^2} \frac{e^{-rt} dr}{r} \right]; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} H &= \frac{UH_0}{\pi(V\sqrt{\beta} + \beta)} \left[ \frac{\pi}{2\sqrt{b}} (e^{-2y\sqrt{b}} - 1) + \right. \\ &\quad \left. + \int_s^{\infty} \sin y \sqrt{ra_1^2 - b} \operatorname{sh} y \sqrt{b - ra_2^2} \frac{e^{-rt} dr}{r \sqrt{b - ra_2^2}} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

При  $b = 0$ , т. е. при отсутствии влияния магнитного поля на течение, из (11) получаем обычное выражение  $v = U \operatorname{erfc}(y/2\sqrt{b})$ .

При  $t \rightarrow \infty$  имеем

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} v = \frac{U}{V\sqrt{\beta} + v} (v + V\sqrt{\beta} e^{-2y/b}), \quad H' = \lim_{t \rightarrow \infty} H = \frac{UH_0(e^{-2y\sqrt{b}} - 1)}{2\sqrt{b}(V\sqrt{\beta} + \beta)}, \quad (13)$$

куда

$$v'(\infty) = \frac{Uv}{V\beta v + v}, \quad H'(\infty) = -\frac{UH_0}{2\sqrt{b}(V\sqrt{\beta} + \beta)}. \quad (14)$$

Заметим, что уравнения стационарного течения в полупространстве

$$v \frac{d^2 v}{dy^2} + \kappa H_0 \frac{dH}{dy} = 0, \quad \beta \frac{d^2 H}{dy^2} + H_0 \frac{dv}{dy} = 0$$

имеют решение, удовлетворяющее условиям

$$v(0) = U, \quad H(0) = 0, \quad v(\infty) = v_\infty, \quad H(\infty) = H_\infty, \quad (1)$$
$$v_\infty - 2\beta \sqrt{b} H_\infty / H_0 = U.$$

Если положить  $v_\infty = v'(\infty)$ ,  $H_\infty = H'(\infty)$ , то оно выразится формулами (13). Таким образом, рассмотренное выше решение для нестационарного процесса стремится при  $t \rightarrow \infty$  к соответствующему решению стационарной задачи с условиями (15). Если в исходной нестационарной задаче задать при  $y = 0$  постоянное ненулевое значение  $H$ , то в пределе при  $t \rightarrow \infty$  снова получится решение стационарной задачи, но уже с иными условиями на бесконечности.

Асимптотическое поведение решений нестационарных задач при  $t \rightarrow \infty$  может быть подробно изучено обычными методами.

Северное отделение  
Института мерзлотоведения им. В. А. Обручева  
Академии наук СССР

Поступило  
2 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Е. Долидзе, Тр. Тбилисск. гос. унив., 64, 55 (1957). <sup>2</sup> Д. Е. Долидзе  
Сообщ. АН ГрузССР, 5, № 9 (1944). <sup>3</sup> Д. В. Редозубов, ЖТФ, 27, 2149 (1957).

<sup>4</sup> Д. В. Редозубов, Инж.-физ. журн., 1, 76 (1959).

ГИДРОМЕХАНИКА

Ф. И. ФРАНКЛЬ

Б ОДНОЙ ВОЗМОЖНОЙ СИСТЕМЕ УРАВНЕНИЙ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ  
ГАЗОДИНАМИКИ С УЧЕТОМ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ  
СВЕТА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 25 IV 1959)

В астрофизике употребляется следующая система уравнений для интенсивности света  $J$  и потока света  $\pi H$  (см. (1), стр. 34) в фотосфере, восходящая к Шварцшильду:

$$\frac{dJ}{d\tau} = \frac{3}{4} H; \quad (1)$$

$$\frac{dH}{d\tau} = 0, \quad (2)$$

где  $d\tau = x\rho dh$  — дифференциал оптической глубины;  $x$  — коэффициент поглощения;  $\rho$  — плотность;  $dh$  — расстояние двух бесконечно близких фазовых поверхностей. При этом процесс предполагается стационарным и дномерным, а фазовые поверхности плоскими. Вещество фотосфера считается неподвижным.

Удаётся построить систему уравнений релятивистской газодинамики с учётом излучения и поглощения света, которая в нерелятивистском пределе указанных выше условиях дает для излучения уравнения (1), (2).

Для этой цели будем рассматривать фотосферу как двухфазную среду, состоящую из вещества (газа частиц) и фотонного газа. Оба газа имеют разные макроскопические 4-скорости:  $u^i$  для газа частиц,  $\tilde{u}^i$  для фотонного газа.

Остаточную плотность газа частиц обозначим через  $\rho$ ; если считать вещество состоящим из одинаковых атомных ядер, не соединенных в молекулы, массой покоя  $m$  и пренебречь массой электронов по сравнению с массой ядер, то

$$\rho = mn, \quad (3)$$

где  $n$  — число атомов в единице собственного объема вещества.

Температуру газа частиц обозначим через  $T$ , температуру фотонного газа через  $\tilde{T}$ . В астрофизике на основании экспериментальных данных считают эти температуры различными (см. (1), стр. 102). Следующие ниже теоретические соображения приводят к тому же выводу.

Далее вводим собственную плотность внутренней энергии газа частиц  $e$  собственную плотность внутренней энергии фотонного газа  $\tilde{e}$ . Имеем

$$e = -\rho c^2 \varphi' \left( \frac{mc^2}{kT} \right) : \varphi \left( \frac{mc^2}{kT} \right), \quad (4)$$

где

$$\varphi(z) = \frac{1}{z} K_0(z) + \frac{2}{z^2} K_1(z) \quad (4a)$$

см. (2), стр. 135.

Для  $\tilde{e}$  имеем по закону Стефана — Больцмана

$$\tilde{e} = \frac{4\pi}{c} J = \frac{4\pi}{c} \sigma \tilde{T}^4. \quad (5)$$

Парциальные давления вещества и фотонного газа обозначим соответственно через  $p$  и  $\tilde{p}$ , причем

$$p = \frac{k}{m} \rho T; \quad (6)$$

$$\tilde{p} = \frac{\tilde{e}}{3}. \quad (7)$$

Введем еще плотности тепловых функций  $w$ ,  $\tilde{w}$ :

$$w = e + p, \quad \tilde{w} = \tilde{e} + \tilde{p}. \quad (8)$$

Получаем для обоих газов соответственно тензоры энергии — импульса\*

$$T^{ik} = w u^i u^k - g^{ik} p, \quad \tilde{T}^{ik} = \tilde{w} \tilde{u}^i \tilde{u}^k - g^{ik} \tilde{p}. \quad (9)$$

Тогда получим в общей теории относительности, т. е. с учетом тяготения:

$$\tilde{T}^{ik}_{jk} = f^i; \quad (10)$$

$$T^{ik}_{jk} = -f^i, \quad (11)$$

где  $f^i$  — энергия — импульс, переходящий из вещества в фотонный газ благодаря излучению минус поглощение в единице объема за единицу времени.

Гравитационные уравнения Эйнштейна для величин  $g^{ik}$  имеют вид

$$R^{ik} = \gamma [T^{ik} + \tilde{T}^{ik} - \frac{1}{2} g^{ik} (T^r_r + \tilde{T}^r_r)] \quad (12)$$

( $\gamma$  — гравитационная постоянная).

К уравнениям (10), (11), (12) прибавляется еще уравнение неразрывности вещества (закон сохранения числа частиц)

$$(\rho u^k)_{jk} = 0. \quad (13)$$

В уравнениях (9) — (13), как обычно в астрономии, трение и теплопроводность не учитываются. Из этих уравнений уравнения (11), (12), (13) независимы; поскольку из (12) следует

$$(T^{ik} + \tilde{T}^{ik})_{jk} = 0,$$

то уравнения (10) получаются автоматически; вместо них нужно, однако, как всегда в общей теории относительности, ввести четыре координатных условия.

Итак, имеем  $4 + 4 + 10 + 1 = 19$  уравнений, в соответствии с 19 величинами  $g^{ik}$ ,  $u^i$  (3 независимых),  $\tilde{u}^i$  (3 независимых),  $\rho$ ,  $\tilde{T}$ ,  $T$ . Если бы мы не допускали различия температур  $\tilde{T}$  и  $T$ , налицо было бы только 15 искомых величин.

Теперь нужно вектор  $f^i$  определить таким образом, чтобы в условиях, указанных в начале статьи, получить уравнения (1), (2). Этому требований

\* В дальнейшем полагаем  $c = 1$ ; в местной лоренцевой системе будет  $g^{00} = -g^{11} = -g^{22} = -g^{33} = 1$ ;  $g^{ik} = 0$  при  $i \neq k$ .

ию удовлетворяет выражение

$$f^i = \kappa \rho \tilde{w} (\tilde{u}^i - u^i). \quad (14)$$

В самом деле, выпишем уравнения (10) в условиях

$$u^0 = 1, \quad u^1 = u^2 = u^3 = 0; \\ g^{00} = -g^{11} = -g^{22} = -g^{33} = 1, \quad g^{ik} = 0 \quad (i \neq k)^*;$$

$$\tilde{u}^2 = \tilde{u}^3 = 0, \quad |\tilde{u}^1| \ll 1; \\ \frac{\partial}{\partial x_0} = \frac{\partial}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x^3} = 0.$$

Получим

$$\frac{\partial \tilde{T}^{01}}{\partial x^1} = \kappa \rho \tilde{w} (\tilde{u}^0 - 1) = \frac{\kappa}{2} \rho \tilde{w} \tilde{u}^{12} + \dots$$

С другой стороны,

$$\tilde{T}^{01} = \tilde{w} \tilde{u}^0 \tilde{u}^1 = \pi H.$$

Следовательно, с точностью до величин второго порядка малости

$$\frac{\partial H}{\partial x^1} = 0$$

в соответствии с уравнением (2).

Далее имеем

$$\frac{\partial \tilde{T}^{11}}{\partial x^1} = \kappa \rho \tilde{w} \tilde{u}^1.$$

Но

$$\tilde{T}^{11} = \tilde{w} \tilde{u}^{12} + \tilde{p} \cong \tilde{p} = \frac{\tilde{e}}{3} = \frac{4\pi}{3} J, \\ \tilde{w} \tilde{u}^1 \cong \tilde{w} \tilde{u}^0 \tilde{u}^1 = \pi H.$$

Но тогда с ошибкой второго порядка малости действительно получается уравнение (2).

Заметим еще, что уравнение (14) применимо только в условиях фотосфера, когда, благодаря сравнительно низким температурам, можно пренебречь ядерными процессами; в глубине звезды оно неприменимо.

Скорость фотонного газа доходит, однако, в фотосфере до релятивистских величин. В самом деле, на условной внешней границе фотосфера принимается  $J = H/2$ , т. е.  $\tilde{u}^1$  порядка 0,5.

Кабардино-Балкарский  
государственный университет

Поступило  
28 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соловьев, Теоретическая астрофизика, 1952. <sup>2</sup> Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, 1951.

\* Иначе говоря, мы пренебрегаем тяжестью фотонного газа.

Б. А. ДРУЯНОВ

ПРЕДЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ ПЛАСТИЧЕСКИ-НЕОДНОРОДНОГО КЛИНА

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 27 IV 1959)

Рассматривается задача о предельном равновесии плоско-деформированного жестко-пластического клина, нагруженного равномерным давлением

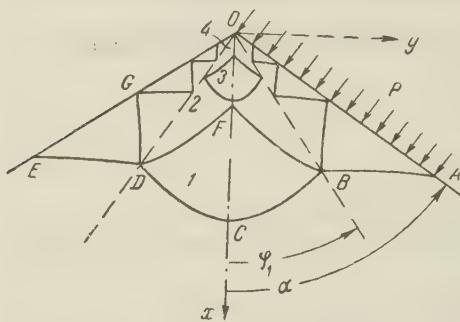


Рис. 1. Общий вид клина. Примерное расположение характеристик для случая (9)

рены В. Ольшаком <sup>(1)</sup>. Задача о предельном равновесии однородного клина при одностороннем нагружении рассматривалась Прандтлем <sup>(2)</sup>, Прагером <sup>(3)</sup> и Ли <sup>(4)</sup>.

Примем следующую зависимость предела текучести от полярного угла

$$k = k_0 e^{2a|\phi|}. \quad (1)$$

Напряжения в пластической области определяются из уравнений

$$\frac{d\tau_{r\phi}}{d\phi} = \sigma_\phi - \sigma_r, \quad \frac{d\sigma_\phi}{d\phi} = -2\tau_{r\phi}, \quad \frac{1}{4}(\sigma_r - \sigma_\phi)^2 + \tau_{r\phi}^2 = k^2. \quad (2)$$

Введем параметр  $\phi$  по формулам

$$\tau_{r\phi} = k \sin \phi, \quad d\tau_{r\phi} / d\phi = 2k \cos \phi.$$

Параметр  $\phi$  удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{d\phi}{d\phi} + 2(a \operatorname{tg} \phi - 1) = 0,$$

общий интеграл которого имеет вид

$$\frac{a}{a^2 + 1} \ln |a \sin \phi - \cos \phi| - \frac{\phi}{a^2 + 1} + 2\phi = C; \quad (3)$$

кроме того, имеется частное решение

$$\phi = \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a}.$$

Уравнение (3) определяет  $\varphi$  как функцию  $\psi$ . Эта функция имеет третий (минимум при  $a > 0$  и максимум при  $a < 0$ ) при  $\psi = \pi/2 + \pi n$  вертикальные асимптоты  $\psi = \text{Arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a}$ .

При  $a > 0$  можно ограничиться ветвью  $\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a} < \psi < \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a} + \pi$ . Выбранная ветвь определяет зависимость  $\psi$  от  $\varphi$  двояким образом:

$$\psi = \psi_1(\varphi) \quad \text{при } \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a} < \psi \leq \frac{1}{2}\pi; \quad (4)$$

$$\psi = \psi_2(\varphi) \quad \text{при } \frac{1}{2}\pi \leq \psi < \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{a} + \pi. \quad (5)$$

Рассмотрим случай  $a > 0$ . Напряженное состояние вблизи грани кли- определяется из условий  $\sigma_\varphi = -p$ ,  $\tau_{r\varphi} = 0$ ,  $\sigma_r - \sigma_\varphi > 0$  при  $\varphi = \alpha$ . Кроме того, должно быть  $\tau_{r\varphi} > 0$  при  $-\alpha < \varphi < \alpha$ . Эти условия удовлетворяются, если  $\psi = \psi_2(\varphi)$  и  $C = 2\alpha - \frac{\pi}{a^2 + 1}$ . Напряжения определяются из уравнений (2) по формулам

$$\tau_{r\varphi} = k \sin \psi_2, \quad \sigma_\varphi = 2k_0 \int_0^\alpha e^{2a\varphi} \sin \psi_2 d\varphi - p, \quad \sigma_r = \sigma_\varphi - 2k \cos \psi_2. \quad (6)$$

Напряженное состояние (6) имеет место в области  $-\alpha \leq \varphi \leq \alpha$ , где  $\varphi_*$  определяется из условия  $\psi_2(\varphi_*) = \pi/2$ . Если  $\varphi_* \leq 0$ , то напряженное состояние (6) имеет место в области  $0 \leq \varphi \leq \alpha$ . Это условие выполняется, если

$$\alpha \leq \frac{a \ln a + 1/2\pi}{2(a^2 + 1)}, \quad (7)$$

оно соответствует области I на плоскости  $\alpha$ ,  $a$  (рис. 2), каждая точка которой характеризует некоторый конк- тный клин. Если в условии (7) имеет место неравенство, то линия  $\varphi = 0$  является линией разрыва напряжений.

Предельное давление определяется из условия  $\sigma_\varphi = -1/2p$  при  $\varphi = 0$

$$\frac{p}{k_0} = 4 \int_0^\alpha e^{2a\varphi} \sin \psi_2 d\varphi. \quad (8)$$

Значения параметра  $\psi$  в области  $-\alpha \leq \varphi \leq 0$  определяются по формуле  $\psi(-\varphi) = \pi - \psi(\varphi)$ .

В случае

$$\alpha > \frac{a \ln a + 1/2\pi}{2(a^2 + 1)} \quad (9)$$

напряженное состояние вблизи оси клина определяется из условий  $\sigma_\varphi = -1/2p$ ,  $\tau_{r\varphi} = k_0$  при  $\varphi = 0$ . Тогда  $C = \frac{a \ln a - 1/2\pi}{a^2 + 1}$ ,  $\psi = \psi_1(\varphi)$ ,  $\tau_{r\varphi} = k \sin \psi_1$ ,  $\sigma_\varphi = -2k_0 \int_0^\varphi e^{2a\varphi} \sin \psi_1 d\varphi - 1/2p$ ,  $\sigma_r = \sigma_\varphi - 2k \cos \psi_1$ .

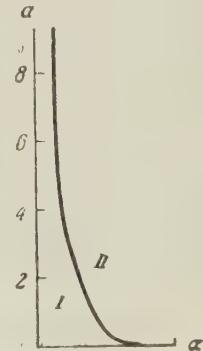


Рис. 2. График функции  $\alpha = \frac{a \ln a + 1/2\pi}{2(a^2 + 1)}$

При  $\varphi = \varphi_1$  имеем линию разрыва напряжений. Угол  $\varphi_1$  определяется уравнения  $\psi_1(\varphi_1) + \psi_2(\varphi_1) = \pi$ , которое следует из условия непрерывности касательных напряжений при  $\varphi = \varphi_1$  (см. рис. 3).

Предельное давление определяется из условия непрерывности  $\sigma_\varphi$  при  $\varphi = \varphi_1$

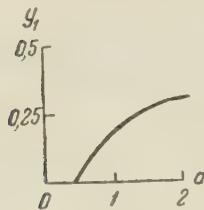


Рис. 3. Зависимость положения линии разрыва напряжений от  $a$  для случая  $\alpha = 0,5$

На рис. 1 представлен общий вид расположения характеристик для случая (9). В этом случае ось клина является огибающей линий скольжения

Для определения поля скоростей имеем следующие условия: на  $OA$  задана нормальная составляющая скорости. На жестко-пластической границе  $ABCDE$   $v_n = 0$ , вдоль линий разрыва напряжений  $OB$  и  $OD$   $v_r = 0$ .

Следуя Ли (4), разбиваем характеристика-ми область  $OAB$  на бесконечную последовательность убывающих треугольников, в каждом из которых можно определить поле скопростей, решая смешанную задачу. В области  $BOC$  поле скоростей определится решением задачи Коши для области  $BOF$  и задачи Гурса для треугольника  $BCF$ . Область  $COD$  также должна быть разбита на бесконечную последовательность убывающих треугольников. Для треугольников  $1, 3, \dots$  имеем задачу Гурса, для треугольников  $2, 4, \dots$  — смешанную задачу. Наконец, для сферы  $ODG$  надо решить задачу Коши, для треугольника  $EDG$  — смешанную задачу.

$$\frac{p}{k_0} = 4 \int_{\varphi_1}^{\alpha} e^{2a\varphi} \sin \psi_2 d\varphi + 4 \int_0^{\varphi_1} e^{2a\varphi} \sin \psi_1 d\varphi$$

(см. рис. 4).

При  $a < 0$  для всех  $\alpha$  напряжения определяют по формулам (6), предельное давление по формуле (8), ось клина является линией разрыва напряжений.

Приняв  $\varphi$  за параметр, нетрудно получить уравнения сетки характеристик.

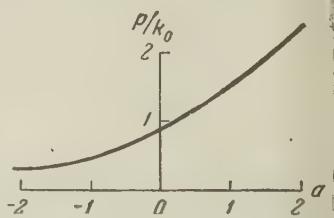


Рис. 4. Зависимость предельного давления от  $a$  для случая  $\alpha = 0,5$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Ольшак, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1957). <sup>2</sup> Л. Прандтль, Теория пластичности, Сборн. ст. под ред. Ю. Н. Работнова, 1948. <sup>3</sup> W. Prager, Discontinuous Solutions in the Theory of Plasticity, Courant Anniversary Volume, N. Y., 1958, p. 28.

<sup>4</sup> Е. Ли, Теоретический анализ обработки металлов давлением при плоской деформации. Сборн. пер., Механика, № 1, 1953.

А. М. БАЛДИН и Б. Б. ГОВОРКОВ

ПРОВЕРКА ДИСПЕРСИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ ФОТОРОЖДЕНИЯ  $\pi$ -МЕЗОНОВ

(Представлено академиком И. Е. Таммом 15 V 1959)

1. Анализ экспериментальных данных. Целью настоящей заметки является сообщение об обнаруженном нами несогласии экспериментальных данных по фоторождению  $\pi^0$ -мезонов

$$\gamma + p \rightarrow p + \pi^0 \quad (1)$$

некоторыми выводами, сделанными на основе дисперсионных соотношений для этого процесса.

Экспериментальные данные по фоторождению  $\pi^0$ -мезонов на водороде близи порога <sup>(1)</sup> обрабатывались нами следующим образом. Мы ограничились областью энергий, где  $q \lesssim 1^*$  ( $q$  — импульс мезона). В этой области можно очень эффективно использовать длинноволновое приближение. Считая, что подавляющую роль в процессе играют  $s$ - и  $p$ -волны, нетрудно получить следующее выражение для углового распределения процесса (1):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A + B \cos \theta + C \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где

$$A = q\omega [A^{(0)} + A^{(2)}q^2 + A^{(4)}q^4 + \dots], \quad B = q\omega [B^{(1)}q + B^{(3)}q^3 + B^{(5)}q^5 + \dots], \quad (3)$$

$$C = q\omega [C^{(2)}q^2 + C^{(4)}q^4 + C^{(6)}q^6 + \dots];$$

$A^{(i)}, B^{(i)}, C^{(i)}$  — числовые параметры. В  $A$  входят квадраты амплитуд  $s$ - и  $p$ -волн, в  $B$  — интерференция  $s$ - и  $p$ -волн, а в  $C$  — квадраты амплитуд  $p$ -волн.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные работы <sup>(1)</sup> для процесса (1). Как видно из рисунка, в значительной области  $q$  (до  $q \lesssim 0,7$ ) можно ограничиться первыми членами разложения в (3), за исключением  $A$ , где существенную роль в области малых  $q$  играют оба первых члена

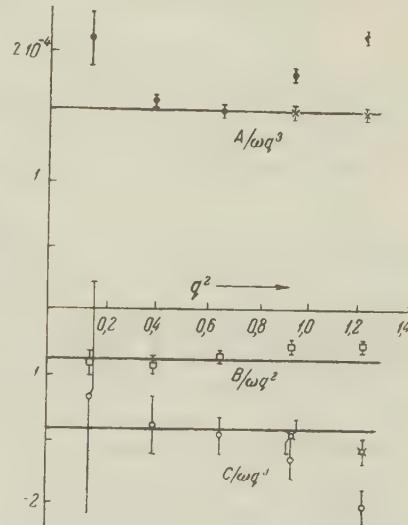


Рис. 1. Зависимость экспериментальных величин  $A/\omega q^3$ ,  $B/\omega q^3$ ,  $C/\omega q^3$  от квадрата импульса мезона  $q^2$

\* Мы используем единицы  $\hbar = \mu = c = 1$ .

разложения. Для больших  $q$  начинают играть роль следующие члены разложения. Если эти члены вычислить по «резонансной» модели, то получаются значения (отмеченные крестами) \*, которые хорошо согласуются с величинами  $A^{(0)}$  и  $C^{(2)}$ , полученными для точек  $q < 0,7$ .

Обработка приведенных на графике результатов дает

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= (0,085 \pm 0,035) \cdot 10^{-4}, & A^{(2)} &= (1,55 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}, \\ B^{(1)} &= -(0,38 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}, & C^{(2)} &= -(0,91 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}. \end{aligned} \quad (4)$$

$A^{(0)}$  содержит квадрат действительной части  $s$ -волны,  $s$ -волновая часть входит также в  $B$ . Если из  $A^{(2)}$  вычесть небольшую добавку, обусловленную мнимой частью  $s$ -волновой амплитуды, то из  $A^{(2)}$ ,  $C^{(2)}$  и  $B^{(1)}$  можно также определить  $A^{(0)}$ . Это значение  $A^{(0)}$  оказалось равным  $A^{(0)} = (0,08 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$  в хорошем согласии с (4).

Используя данные о сечениях фоторождения  $\pi^-$ - и  $\pi^+$ -мезонов и найденную нами величину  $A^{(0)}$ , можно определить все три параметра, характеризующие  $s$ -фоторождение на пороге. Если эти параметры выбрать так, чтобы  $s$ -амплитуды имели вид

$$-N + i(\delta_1 - \delta_3) \frac{2}{3} E \mp \delta E \quad \text{для процессов } \begin{cases} \gamma + p \rightarrow p + \pi^0, \\ \gamma + n \rightarrow n + \pi^0, \end{cases}$$

$$\sqrt{2}[E + N + i \frac{E}{3}(\delta_3 + 2\delta_1) \mp \delta E] \quad \text{для процессов } \begin{cases} \gamma + p \rightarrow n + \pi^+, \\ \gamma + n \rightarrow p + \pi^-, \end{cases}$$

то для  $N$  из наших данных по  $A^{(0)}$  получаем два возможных значения:

$$N = \begin{cases} -(0,44 \pm 0,034) \cdot 10^{-2}, \\ +(0,123 \pm 0,034) \cdot 10^{-2}. \end{cases} \quad (5)$$

Однако первое решение отпадает, так как оно дает разные знаки интерференционных членов (знак  $B$ ) у  $\sigma^{(+)}$  и  $\sigma^{(0)}$  в противоречии с опытом.

Отсюда можно найти амплитуду  $s$ -фоторождения  $\pi^0$ -мезонов на нейтроне вблизи порога  $\sqrt{A^{(0)}} = (0,04 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$ . Таким образом эта амплитуда оказывается почти на порядок меньше, чем амплитуда  $s$ -фоторождения  $\pi^0$ -мезонов на водороде:  $\sqrt{A^{(0)}} = (0,28 \mp 0,034) \cdot 10^{-2}$ .

Если принять, что квадрупольное поглощение отсутствует, то можно найти амплитуды магнитных переходов  $M_{1-}$  и  $M_{1+}$ . В самом деле, для определения этих двух действительных величин мы имеем два уравнения:

$$|M_{1-} - M_{1+}|^2 = (A_p^{(2)} + C^{(2)}) q^2, \quad 2[M_{1+}]^2 + [M_{1-}]^2 = \left(A_p^{(2)} + \frac{1}{3} C^{(2)}\right) q^2;$$

здесь  $A_p^{(2)}$  —  $p$ -волновая часть  $A^{(2)}$ .

Решая эту систему, находим

$$|M_{1+}|^2 = (0,54 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} q^2, \quad |M_{1-}|^2 = (0,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} q^2. \quad (6)$$

Итак, экспериментальные данные по реакции (1) хорошо описываются, если принять, что среди  $p$ -волновых амплитуд отличны от нуля лишь амплитуды, описывающие магнитный переход через состояние полного момента  $\frac{3}{2}$ .

\* Под вычислениями по резонансной модели мы понимаем деление  $A$  и  $C$  не на  $\omega q^3$ , а на  $\left[\frac{\sin \delta_{33}}{a_{33} q^2}\right]^2 \omega_q$ , где  $a_{33} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\delta_{33}}{q^3}$ .

2. Дисперсионные соотношения. В работе (2) были найдены амплитуды фоторождения  $\pi$ -мезонов. Авторы исходили из дисперсионных соотношений, имеющих следующую структуру:

$$\operatorname{Re} F_i(W, \nu_1) = F_i^B + \frac{1}{\pi} \int_{M+1}^{\infty} dW' \operatorname{Im} \sum_j F_j(W', \nu_1) Q_{ij}; \quad (7)$$

где  $F_i$  — величины, пропорциональные отдельным амплитудам, из которых составляется полная амплитуда процесса;  $W = \sqrt{m^2 + q^2} + \sqrt{1 + q^2}$  — полная энергия;  $\nu_1 = \frac{k\sqrt{1 + q^2} - \mathbf{k}\mathbf{q}}{2m}$ ;  $\mathbf{k}$  — импульс фотона;  $Q_{ij}$  — известные действительные функции.

Мы не будем расписывать уравнения (7) из-за их чрезвычайной громоздкости. При выводе (3) уравнений (7), помимо фундаментальных постулатов теории поля, было использовано единственное, но очень существенное предположение о достаточно быстром убывании всех амплитуд фоторождения при  $W \rightarrow \infty$ .

При получении же амплитуд фоторождения были использованы дополнительные предположения:

- 1) Верхний предел дисперсионного интеграла ограничивался на энергиях первого резонанса в фоторождении.
- 2) Вклад нефизической области считался пренебрежимо малым.
- 3) Соотношения (7) рассматривались как интегральные уравнения. Выбор среди множества допустимых решений этих уравнений осуществлялся на основе указаний, полученных по модели протяженного источника.
- 4) Соотношения (7) разлагались по параметру  $1/M$  и рассматривались только первые члены разложения.

Если использовать полученные в результате такого исследования амплитуды (формулы (22,5), (22,6), (22,7) работы (2)), то для определенных нами выше параметров получаем следующие числовые значения:  $N = 0$ ,  $|M_{1-}|^2 = 0,25 \cdot 10^{-4} q^2$ ,  $|M_{1+}|^2 = 0,502 \cdot 10^{-4} q^2$  или  $A^{(0)} = 0,026 \cdot 10^{-4}$ ,  $B^{(1)} = -0,39 \cdot 10^{-4}$ ,  $A^{(2)} = 1,14 \cdot 10^{-4}$ ,  $C^{(2)} = 0,32 \cdot 10^{-4}$ . Сравнивая эти значения с найденными выше экспериментальными данными, видим, что различие достигает нескольких стандартных отклонений. Это позволяет говорить о существенном несогласии амплитуд работы (2) с экспериментом.

Первая и естественная мысль заключается в том, чтобы заподозрить в несостоятельности перечисленные выше четыре предположения частного характера. В этой связи мы использовали подход, в значительной степени свободный от этих предположений. Наш метод заключается в попытке сравнить с опытом дисперсионные соотношения (7). Суть его состоит в том, чтобы в левую часть (7) подставлять амплитуды при  $q \rightarrow 0$  (значения амплитуд, полученные из коэффициентов нашего разложения (3)). При этом, как трудно показать, в левой части нефизическая область в дисперсионном интеграле стягивается в точку.

Тем самым отпадает необходимость в предположении 2). Если под интеграл подставлять экспериментально найденные амплитуды, то отпадает необходимость и в предположениях 3) и 4). Предположение 1) об ограничении верхнего предела дисперсионного интеграла необходимо в любом случае, только для нашего метода анализа положение верхней границы интеграла можно передвигать по мере накопления экспериментальных данных без всяких осложнений для вычислений.

Наиболее несогласие обсужденных выше теоретических и экспериментальных данных наблюдается в  $C^{(2)}$ . В этой связи обработаем упомянутым методом амплитуд фоторождения  $\pi^0$ -мезонов вперед.

$$\sqrt{A_p^{(2)} + C^{(2)}} = ef \frac{g_p}{M} \left( \frac{2M+1}{2M} \right) \left( \frac{M}{M+1} \right)^{1/2} + I; \quad (8)$$

здесь  $e$  и  $f$  — перенормированные заряд и константа связи;  $g_p = 2,79$  аномальный магнитный момент протона;  $I$  — дисперсионный интеграл.

Для фоторождения  $\pi^0$ -мезонов в области энергий фотонов от порога 400 Мэв основной вклад в интеграл  $I$  дает состояние  $(^3/2\ ^3/2)$ . Мнимые части остальных амплитуд будут крайне малы, ибо за исключением малой  $\pi$ -волновой части других амплитуд пока даже не удалось обнаружить, мнимые же части этих амплитуд будут еще содержать в виде множителей малые фазы. В связи с изложенным остальных амплитуд в этой области мы учить не будем. В области 400—1000 Мэв существенный вклад вносит либо второй резонанс. Согласно недавно проведенному анализу <sup>(4)</sup> за этот резонанс ответственно  $D_{7/2}^-$ -состояние.

На основе этих данных путем численного интегрирования находим вклад в  $I$  состояния  $M_{3/2}$ :

$$I(M_{3/2}) = 0,15 \cdot 10^{-2}.$$

Вклад второго резонанса оказывается за пределами точности нашего анализа.

$$I(D_{7/2}^-) < 0,02 \cdot 10^{-2}.$$

Первый член правой части равенства (8) при  $f^2 = 0,08$  получается равным  $0,84 \cdot 10^{-2}$ , откуда следует, что основной вклад в  $\sqrt{A^{(2)} + C^{(2)}}$  дает борновская часть амплитуды.

Итак, из дисперсионных соотношений для  $\sqrt{A^{(2)} + C^{(2)}}$  получается величина 0,99. Из амплитуд работы <sup>(2)</sup> следует  $\sqrt{A^{(2)} + C^{(2)}} = 1,21$ . Из получаем экспериментальное значение этой величины  $0,68 \pm 0,09$ , что находитя в явном противоречии с обоими теоретическими значениями  $\sqrt{A^{(2)} + C^{(2)}}$ .

Таким образом, применение метода анализа дисперсионных соотношений, свободного от упомянутых предположений частного характера не устраивает противоречия между теоретическими и экспериментальными значениями амплитуд фоторождения.

Отсюда следует, что основную причину этого несогласия надо, видимо, искать в предположении о быстром стремлении амплитуды единично фоторождения к нулю при  $W \rightarrow \infty$ .

Поступило  
24 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Р. Васильков, Б. Говорков, В. Гольданский, ЖЭТФ, **37**, 11 (1959).  
<sup>2</sup> G. Chew, M. Goldberger, F. Low, Y. Nambu, Phys. Rev., **106**, 1345 (1957).  
<sup>3</sup> A. Logunov, A. Tavkhelidze, L. Solovjev, Nuclear Physics, **4**, 1 (1957); А. Логунов, В. Степанов, ДАН, **110**, 368 (1957); E. Cognalde Nuovo Cim., **4**, 1384 (1956).  
<sup>4</sup> R. F. Peierls, Phys. Rev. Letters, **1**, 174 (1958).

И. Б. БОРОВСКИЙ и В. В. ШМИДТ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТОНКОЙ  
СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО К-КРАЯ  
ПОГЛОЩЕНИЯ Fe**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 27 IV 1959)

Исследование проводилось на двухкристальном спектрометре <sup>(1)</sup> с кристаллами кальцита. В результате тщательного подбора кристаллов и юстировки прибора была получена кривая отражения в положении (1, -1) шириной 11,6'' для длины волны 1740 Å (К-край поглощения Fe). Для реального кристалла теоретический расчет дает 11,2''. Разрешающая способность прибора  $\lambda/\delta\lambda = 11\ 000$ .

Поглотителем являлись фольги Fe толщиной  $\sim 7 \mu$ , которые нагревались вспышками через них тока в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм. Высокий вакуум полностью предохранял фольги от окисления. Это подтверждается как внешним видом фольги после нескольких десятков часов нагревания при температуре  $60^\circ$ , так и стабильностью электрического сопротивления фольги. Измерение температуры производилось платино-платинородиевой термопарой и контактным пирометром. Постоянство температуры во время опыта соблюдалось с точностью  $\pm 5^\circ$ .

Спектры К-края поглощения, полученные непосредственно в результате эксперимента, представлены на рис. 1. В длинноволновой части спектра каждая точка соответствует регистрации 12 000 импульсов, в коротковолновой части 6000 импульсов.

Из измерений кривой отражения двухкристального спектрометра в положении (1, -1) ранее было установлено <sup>(4)</sup>, что искажения аппаратуры имеют эксперсионную форму. Это позволило произвести исправление полученных кривых по методу <sup>(2)</sup>. Исправленный спектр поглощения при  $20^\circ$  представлен на рис. 2.

Спектр поглощения в длинноволновой части состоит из крутого подъема коэффициента поглощения  $ALB$ , хорошо разрешенного пика поглощения  $B$  в горизонтальной площадки  $CD$ . На коротковолновом участке главного поглощения наблюдается выпуклость  $DEF$  и коротковолновый максимум  $G$ .

Для кривых поглощения характерна большая стабильность формы нальной области поглощения  $ABC$ , которая не претерпевает заметных изменений даже при переходе через точку Кюри ( $780^\circ$ ) и при  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходе ( $910^\circ$ ) (точка перегиба  $L$  определяет положение поверхности Ферми). Форма участка  $DEF$  и максимум поглощения  $G$  основного края поглощения чрезвычайно чувствительны к температуре и фазовому состоянию.

Селективный пик поглощения  $B$ , который в той или иной форме наблюдается у всех переходных элементов группы Fe и пропадает у Cu, естественно связать с переходом электронов в незаполненную часть  $3d$ -полосы \*. Гори-

\* При исследовании изохромат рентгеновского характеристического спектра переходных элементов группы Fe Нильссоном <sup>(3)</sup> была обнаружена так называемая  $h$ -структура, которая как по форме, так и по положению полностью соответствует нашему селективному пику  $B$ . Свою  $h$ -структуру Нильссон также связывает с переходом электронов в незаполненную часть  $3d$ -полосы.

зонтальный участок  $CD$  согласно (4) объясняется переходом электрона в незаполненную часть  $4sp$ -полосы, а крутой подъем  $DEF$  — началом перехода в  $4p$ -полосу. Однако, согласно (5), коэффициент поглощения при переходе  $1s$ -электрона в незаполненную часть  $4p$ -полосы пропорционально  $E^{3/2}$ . Эта зависимость должна давать ход коэффициента поглощения выпуклостью в сторону оси энергий. Такой ход коэффициента поглощения наблюдается только для  $\gamma$ -Fe.

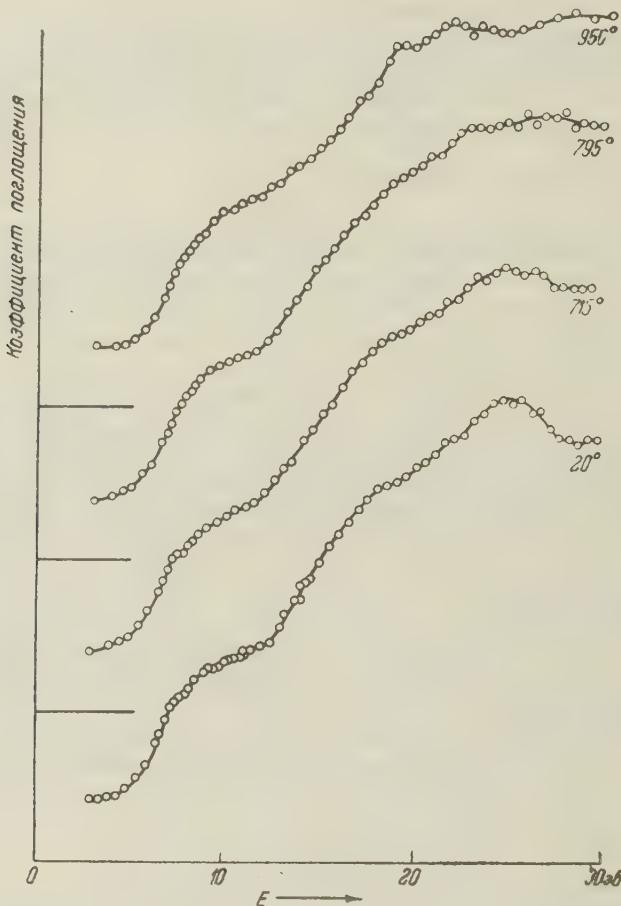


Рис. 1. Спектры  $K$ -края поглощения Fe при различных температурах. Диаметры кружков определяют точность измерения коэффициента поглощения.

Покажем теперь, что тонкую структуру коротковолнового участка и ее температурную зависимость можно связать с возбуждением плазменных колебаний электронного газа в металле, которое искажает истинную форму края поглощения.

Согласно (6) при поглощении рентгеновских квантов, энергия которых близка к энергии края поглощения, весьма вероятно поглощение рентгеновского кванта с одновременным возбуждением плазмона. Это приводит к тому, что если наблюдается пик поглощения фотонов, то в спектре поглощения появится еще один пик, сдвинутый на  $\hbar\omega_p$  (энергию плазмона) от первого в коротковолновую сторону. Здесь  $\omega_p = (4\pi ne^2/m^*)^{1/2}$ ,  $n$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$ , принимающих участие в плазменных колебаниях,  $m^*$  — эффективная масса. Назовем этот пик плазменным изображением первого пика.

В работе (7) по характеристическим потерям энергии электронов в Fe было найдено, что первый максимум отстоит от линии, соответствующей

того рассеянным электронам, на расстояние 7 эв. Если принять, что этот максимум связан с возбуждением плазмона, то участок  $DEF$  края  $\alpha$ -Fe естественно рассматривать как суперпозицию истинного края поглощения и плазменного изображения начального участка  $ABCD$ . Из рис. 1 видно, что же участок  $DEF$  в  $\gamma$ -Fe свободен от структуры. Для объяснения этого

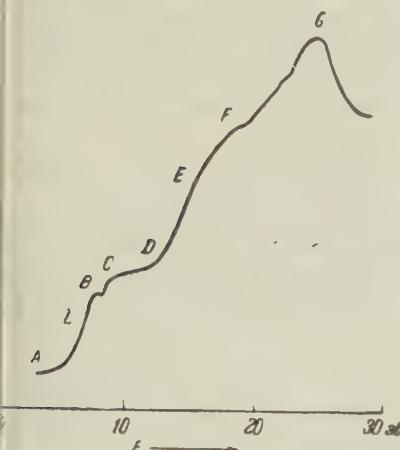


Рис. 2. Исправленный спектр  $K$ -края поглощения Fe при  $20^\circ$

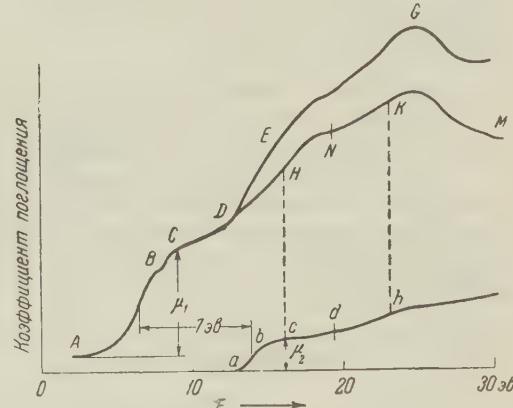


Рис. 3. Выделение истинного  $K$ -края поглощения  $\alpha$ -Fe

вления мы предположили, что при  $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе истинная форма края не меняется, но происходит такое изменение  $n/m^*$ , что плазменное изображение смещается в сторону больших энергий и «обнажает» истинную форму края поглощения.

Высказанные предположения позволили выделить истинную форму  $K$ -края поглощения  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe. Кривая  $ABCDEF$  на рис. 3 — опытная кривая, снятая при  $20^\circ$ , участок  $GH$  — участок опытной кривой для  $\gamma$ -Fe. Разница между ними представлена участком  $abc$  разностной кривой. Согласно предположению он является плазменным изображением участка  $ABC$ . Проведенное построение позволило определить масштаб  $\mu_2 : \mu_1$  для построения кривой плазменного изображения: к участку  $abc$  пристраивается участок  $dh$ , соответствующий участку  $CDH$  истинной кривой (уменьшенный в отношении  $\mu_2 : \mu_1$ ); полученный участок  $cdh$  вычитается из опытной кривой, в результате чего получается участок  $HK$  истинной кривой. Продолжая этот процесс далее, получаем предполагаемый вид истинного края поглощения Fe при  $20^\circ$  (кривая  $ABCDFGM$ ).

На рис. 4 представлена опытная кривая коэффициента поглощения  $\gamma$ -Fe ( $ABCFG$ ) и построен участок  $DHN$  истинного края  $\alpha$ -Fe. Согласно нашему предположению, истинный край  $\gamma$ -Fe на этом участке должен иметь ту же форму. Тогда разностная кривая  $abc$ , трактуемая вновь как плазменное изображение участка  $ABC$ , позволяет провести построения, аналогичные рис. 3, и выделить истинную форму  $K$ -края поглощения  $\gamma$ -Fe ( $ABCDFNM$ ). Из рис. 4 видно, что плазменное изображение смещено на

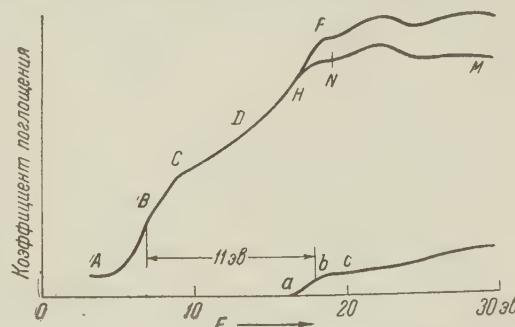


Рис. 4. Выделение истинного  $K$ -края поглощения  $\gamma$ -Fe

11 эв в сторону больших энергий, т. е. энергия плазмона в  $\gamma$ -Fe  $\hbar\omega_p = 11$  эв.

Для проверки высказанных предположений нами было предпринято специальное исследование изменения характеристических потерь энергии электронов в Fe в зависимости от температуры на электростатическом анализаторе скоростей электронов <sup>(8)\*</sup>. В результате тщательно проведенных исследований было получено, что величина первой характеристической потери энергии электрона в пределах от 20 до 800° не зависит от температуры и равна  $7,5 \pm 0,7$  эв; при температурах выше температуры  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода величина первой характеристической потери возрастает скачком и оказывается равной  $11,0 \pm 0,6$  эв.

Рентгеноспектральные исследования и исследования характеристических потерь дали полное согласие.

Таким образом, нами установлено влияние плазменных колебаний электронов металла на тонкую структуру главного  $K$ -края поглощения Fe и выделены истинные формы спектров  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe. Показано, что частота плазменных колебаний существенно зависит от структуры кристаллической решетки.

Институт metallurgии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
22 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Б. Боровский, В. В. Шмидт, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 1413 (1957).  
<sup>2</sup> И. Я. Никифоров, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 1362 (1957). <sup>3</sup> A. Nilsson, Ark. f. Fys., **6**, 513 (1953). <sup>4</sup> W. W. Beeman, H. Friedman, Phys. Rev., **56**, 392 (1939). <sup>5</sup> А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М.—Л., 1941, стр. 121.  
<sup>6</sup> И. И. Собельман, Е. Л. Фейнберг, ЖЭТФ, **34**, 494 (1958). <sup>7</sup> W. Kleipp, Optik, **11**, 226 (1954). <sup>8</sup> А. Н. Кабанов, В. И. Милютин, Радиотехн. и электроника, **4**, 109 (1959).

\* Исследование выполнено совместно с А. Н. Кабановым на разработанной им аппаратуре. Авторы выражают глубокую благодарность Ю. М. Кушниру за предоставленную возможность провести исследование.

В. Н. ЖИГУЛЕВ и Е. А. РОМИШЕВСКИЙ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОТОКОВ ПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЫ  
С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 2 III 1959)

В работе проводится исследование движения Земли по орбите сквозь межпланетный ионизированный газ, а также взаимодействие корпускулярных потоков Солнца с магнитным полем Земли. Эти проблемы изучались Штёрром (2), Чепменом и Ферраро (2) и Альвеном (3). Данная работа учитывает эффект возможных коллективных взаимодействий частиц, а также эффект взаимного влияния ионизированного потока газа и магнитного поля Земли.

§ 1. Имеющиеся в настоящее время сведения о межпланетном веществе в районе Земли (см. (4)) сводятся в основном к следующему: межпланетное вещество представляет собой ионизированный электрически нейтральный газ (являющийся смесью протонов и электронов) со средней плотностью  $n = 10^2 \div 10^4$  частиц в  $1 \text{ см}^3$  и температурой до  $10^4 \text{ К}$ , находящийся либо в покое, либо в движении со скоростями до  $10^9 \text{ см/сек}$  (в последнем случае это корпускулярные потоки Солнца). Из этих данных следует, что в первом случае вследствие движения сквозь ионизированную среду Земли по орбите (со скоростью примерно  $3 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ ), во втором вследствие движения самих корпускулярных потоков должно возникнуть взаимодействие между движущейся ионизированной средой и магнитным полем Земли, изучение которого является целью настоящей работы.

Таблица 1

n	Движение Земли по орбите ( $U = 3 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ )				Корпускулярные потоки Солнца ( $U = 10^8 \text{ см/сек}$ )			
	$l_1^*$ в см	$U/l_1^*$	$Re_m$	Re	$l_2^*$ в см	$U/l_2^*$	$Re_m$	Re
3	$8 \cdot 7 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^4$
	$5,9 \cdot 10^9$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^4$
	$4 \cdot 10^9$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^5$
4	$8 \cdot 7 \cdot 10^9$	1,5	$1,7 \cdot 10^9$	4	$2,7 \cdot 10^9$	4,8	$1,8 \cdot 10^{10}$	40
	$5,9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^0$	$1,8 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$2,8 \cdot 10^2$
	$4 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^3$

Рассматривая табл. 1, замечаем, что коллективные взаимодействия частиц потоке существенны, а в большинстве случаев движущуюся среду следует итать идеальным континуумом; магнитное число Рейнольдса всегда велико ( $\sim 10^7$ ) ( $l$  — длина свободного пробега;  $l^*$  — характерная длина взаимодействия, превышающая иногда на порядок радиус Земли, как это будет показано ниже;  $Re$  — число Рейнольдса,  $Re = Ul^*/\nu$ ;  $U$  — скорость движения среды относительно Земли;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости газа;  $Re_m$  — магнитное число Рейнольдса,  $Re_m = 4\pi Ul^* \sigma/c^2$ ;  $\sigma$  — проводимость среды;  $c$  — скорость света).

В данной работе мы пользуемся приближением магнитной гидромеханики, считая среду идеальным континуумом.

§ 2. На основании результатов работы (5) заключаем, что рассматриваемое взаимодействие потока ионизированного газа с магнитным полем Земли сводится к явлению магнитного «отжатия», заключающегося в том, что поток ионизированного газа обтекает при своем движении некую полость, заключающую магнитное поле Земли; вне полости магнитное поле отсутствует на границе полости магнитное давление уравновешено газодинамическим

(условие А); нормальная составляющая магнитного поля на границе равна нулю (условие В) \*.

Граница полости является строго говоря, магнитным пологим гравитационным слоем (см. (7)), вдоль которого течет электрический ток. Указанные электрические токи и создают пондеромоторные силы, обеспечивающие существование эффекта магнитного «отжатия». Легко приверить, что число Маха обтекания газом полости больше 3, что говорит о наличии гиперзвукового режима. Известно, что в этом случае невозмущенный

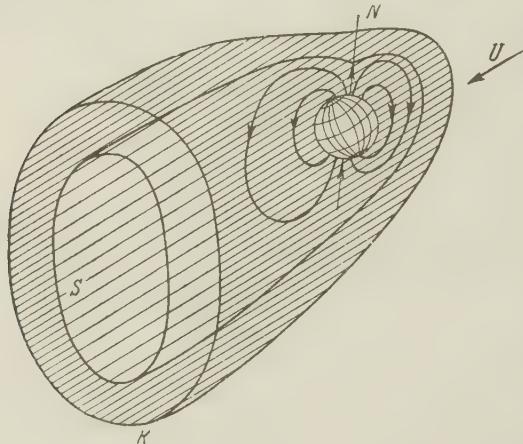


Рис. 1

поток газа, пройдя через ударную волну  $K$  (см. рис. 1), обтекает поверхность  $S$  так, что давление, действующее на обтекаемую полость, можно с хорошим приближением рассчитать, пользуясь формулой Ньютона:

$$p = p'_0 \cos^2(\mathbf{n}\mathbf{U}), \quad \cos(\mathbf{n}\mathbf{U}) \geq 0; \quad (1)$$

$$p = 0, \quad \cos(\mathbf{n}\mathbf{U}) \ll 0$$

( $\mathbf{n}$  — внутренняя нормаль к  $S$ ;  $p'_0$  — давление торможения за прямым скачком уплотнения, вычисляемое по формуле Релея).

Таким образом, математическая постановка задачи по расчету предлагающей схемы явления сводится к решению уравнений для магнитного поля  $\mathbf{H}$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0; \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = 0 \quad (2)$$

при граничных условиях

$$\frac{H^2}{8\pi} \Big|_S = p'_0 \cos^2(\mathbf{n}\mathbf{U}); \quad (A)$$

$$(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})|_S = 0 \quad (B)$$

и с заданной особенностью в виде магнитного диполя внутри полости (условие С). Поскольку магнитное давление не может быть отрицательным, то на основании (1)  $\cos(\mathbf{n}\mathbf{U}) \geq 0$  (условие D). Задача отыскания решения уравнений (2) при фиксированной поверхности  $S$  по условиям (B) и (C) единственна. Поэтому условия (A) и (D) являются условиями, определяющими поверхность  $S$ .

§ 3. Качественная картина взаимодействия потока газа и магнитного поля Земли представлена на рис. 1. Полость симметрична относительно плоскости  $Q$ , проходящей через магнитную ось Земли параллельно  $\mathbf{U}$ , ориентирована по направлению скорости потока  $\mathbf{U}$ , уходя в бесконечности. Электрические токи на границе полости  $S$  протекают примерно в плоскостях

\* Возможность подобной постановки задачи для магнитного диполя указана также Ж. М. Бюргерсом в работе (6).

раллельных экваториальной, в западном направлении. Порядок размера полости

$$l^* \sim M^{1/3} c^{-1/3} p_0'^{1/6} \quad (3)$$

— величина магнитного диполя Земли).

К магнитному диполю  $\mathbf{M}$  приложена сила  $\mathbf{P}$ , действующая на полость стороны газа и лежащая в плоскости  $Q$ , а также момент  $\mathbf{L}$ , направленный перпендикулярно плоскости  $Q$ , имеющие порядок величины

$$P \sim p_0' l^2, \quad L \sim p_0' l^3. \quad (4)$$

Весьма замечательным является наличие критических точек в магнитном поле (т. е. точек обращения в нуль напряженности магнитного поля), расположенных на границе полости  $S$  в окрестности точек пересечения магнитной оси  $N$  с поверхностью  $S$ . Магнитная силовая линия входит в эти

точки. Наличие критических точек позволяет проникать частицы ионизированной среды (либо вследствие всегда имеющихся флуктуаций, либо вследствие определенной положительности давления в газе) и куда они диффундируют в остальную часть полости. Возникновение полярных сияний в этой зоне трактовке можно объяснить (здесь качественно) явлением униполярной индукции, при котором втекающие в полость массы ионизированного газа замыкают цепь, состоящую из них и масс газа, движущихся в магнитном пограничном

слое на границе полости  $S$ . Можно показать, что в случае потока, направленного от Солнца, на дневной части во втекающих массах генерируется ток в западном направлении, на ночной части — ток в восточном направлении (ср. (3), стр. 214).

В магнитном пограничном слое на границе области  $S$  в разбираемом настоящем параграфе взаимодействии возможно существование быстрых (когда даже релятивистских) электронов.

В настоящей работе эффект втекания внутрь полости масс газа в районе критических точек считается вторичным, и мы им подробнее заниматься не будем.

§ 4. С целью выяснения качественной стороны разбираемого взаимодействия приведем решение соответствующей плоской задачи, следующему методу работы (5). Пусть в точке  $O$  плоскости  $z = x + iy$  (см. с. 2) расположен плоский магнитный диполь интенсивностью  $M$ , ориентированный под углом  $\phi$  к оси  $x$ . Требуется найти магнитное поле получившейся полости, а также и самую полость  $S$  по следующим аналогичным условиям

$$\frac{H^2}{8\pi} \Big|_S = p_0' \sin^2 \vartheta; \quad (A)$$

$$(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \Big|_S = 0. \quad (B)$$

Решение задачи сводится к нахождению аналитической функции  $z(\zeta)$ , осуществляющей конформное отображение внутренности полости  $S$  на внутренность круга единичного радиуса так, что  $z(0) = 0$ ,  $\text{arg} \frac{dz}{d\zeta} \Big|_{z=0} = \phi$  (условие E). Условия (A) и (D) определяют мнимую часть функции  $z(\zeta)$

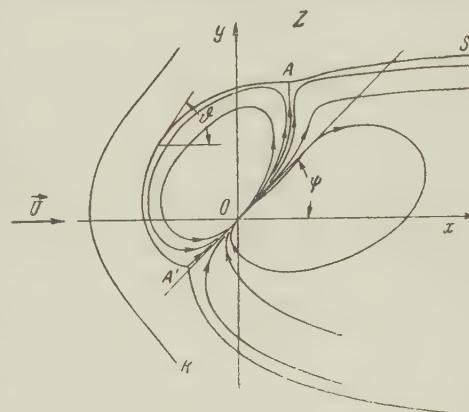


Рис. 2

на круге  $|\zeta| = 1$ , а интеграл Шварца при условии (Е) является решением задачи

$$z = -\frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi} y(\varphi) \frac{e^{i\varphi} + \zeta}{e^{i\varphi} - \zeta} d\varphi,$$

где функция  $y(\varphi)$  следующая:

- 1) в области  $|\psi| \leq \varphi \leq \pi$   $y = 1 + \cos \varphi - 2\psi/\pi$ ;
- 2) в области  $\pi \leq \varphi \leq 2\pi - |\psi|$   $y = -1 - \cos \varphi - 2\psi/\pi$ ;
- 3) при  $\psi > 0$  выражение (1) справедливо также в области  $0 \leq \varphi \leq 2\pi - \psi$  в области  $2\pi - \psi \leq \varphi \leq 2\pi$   $y = 3 - \cos \varphi - 2\psi/\pi$ ;
- 4) при  $\psi < 0$  выражение (2) справедливо также в области  $2\pi - |\psi| \leq \varphi \leq \pi$  в области  $0 \leq \varphi \leq |\psi|$   $y = -3 + \cos \varphi - 2\psi/\pi$  ( $0 \leq |\psi| \leq \pi$  для всех  $\psi$ ).

Функция  $x(\varphi)$  может быть представлена в виде

$$x(\varphi) = \frac{2}{\pi} \ln \frac{1}{2[1 - \cos(\varphi + \psi)]} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1 + (-1)^n}{n(n^2 - 1)} \cos n\varphi.$$

На рис. 2 контур  $S$  вычислен по приведенным выше формулам для  $\psi = \pi/4$ . Критическими точками являются точки  $A$  и  $A'$ .

§ 5. Обратимся к вычислению силы и момента, приложенных к диполю. Можно показать, что для силы  $P$  и момента  $L$  могут быть даны выражения

$$\bar{P} = X - iY = -\frac{i}{8\pi} \oint \left( \frac{d\chi(\zeta)}{d\zeta} \right)^2 \frac{d\zeta}{dz} d\zeta;$$

$$L = \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{8\pi} \oint \left( \frac{d\chi(\zeta)}{d\zeta} \right)^2 \frac{d\zeta}{dz} z(\zeta) d\zeta \right].$$

Формулы (7) и (8) являются аналогами формул Чаплыгина — Блазиуса для гидромеханики несжимаемой жидкости. Вычисление сил и момента сводится, таким образом, к нахождению вычетов соответствующих аналитических функций.

В разбираемом случае выражения для силы и момента будут

$$P = X + iY = P_0 \left( \frac{5\pi}{48} + \frac{\pi}{60} \cos 2\psi - \frac{\pi}{432} \cos 4\psi \right) + \\ + iP_0 \left( \frac{\pi}{60} \sin 2\psi - \frac{\pi}{432} \sin 4\psi \right),$$

$$L = L_0 \sin 2\psi \quad \left( L_0 = \frac{\sqrt{2\pi p_0}}{9c} M; \quad P_0 = \frac{\left| 2^{5/4} \pi^{3/4} p_0^{3/4} \right|}{c^{1/2}} M^{1/2} \right).$$

В заключение отметим, что пример, разобранный в §§ 4 и 5, по-видимому, важен и в аэродинамике плазмы, так как он показывает, что с помощью магнитного диполя можно создавать дальнодействующие силовые нагрузки движущуюся проводящую среду в весьма широком диапазоне.

Центральный аэрогидродинамический институт  
им. Н. Е. Жуковского

Поступило  
26 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Штёмер, Проблема полярных сияний, 1933. <sup>2</sup> А. Шартап, К. Фагго, Тегг. Магн., 36, 77, 171 (1931); 37, 147 (1932). <sup>3</sup> Х. Альфвен, Космическая электродинамика, ИЛ, 1952. <sup>4</sup> Физика солнечных корпускулярных потоков и их воздействие на верхнюю атмосферу, Изд. АН СССР, 1957. <sup>5</sup> В. Н. Жигулов, ДАН, 107, № 3 (1959). <sup>6</sup> Ж. М. Бургерс, Сборн. Магнитная гидродинамика, 1959. <sup>7</sup> В. Н. Жигулов, ДАН, 124, № 5 (1959).

Б. А. ТАРЕЕВ

## О СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ В ГЛУБОКОВОДНЫХ ВПАДИНАХ ОКЕАНОВ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 30 IV 1959)

Вопрос о циркуляции вод в глубоководных впадинах Мирового океана последние годы привлекает особое внимание в связи с проблемой захоронения радиоактивных отходов атомной промышленности. В. Г. Богоров и М. Крэпс<sup>(1)</sup> считают, что изменения в распределении температуры, солености, кислорода и других гидрологических элементов в разные годы являются косвенным свидетельством относительной подвижности вод в океанических впадинах. Отсюда эти авторы делают вывод, что захоронение радиоактивных отбросов в глубоководных впадинах могло бы создать в недалеком будущем реальную угрозу радиоактивного заражения океана. В настоящей статье рассматривается вопрос о возможности возникновения конвекционной циркуляции в глубоководных океанических впадинах.

Как показывают наблюдения, в глубинных слоях многих океанических впадин (Филиппинская, Бугенвильская, Кермадек и др.) имеет место метное сверхдиабатическое повышение температуры с глубиной, вызванное, по-видимому, геотермическим притоком тепла. В этом случае естественно разделить всю толщу воды на два слоя, границей между которыми можно считать поверхность, на которой градиент потенциальной температуры переходит через нуль. Нижний слой (где потенциальная температурарастет с глубиной) можно условно назвать конвективным слоем. В случае однородных условий по горизонтали вертикальный градиент температуры в стационарных условиях при отсутствии конвекции в этом слое должен быть постоянным. Температура верхней границы конвективного слоя поддерживается постоянной путем теплопроводности и горизонтальной адвекции находящимся выше слое жидкости. Дно океана с достаточной степенью прочности можно считать плоским, так как наибольшие уклоны дна впадин не превышают обычно величины  $0,5 \cdot 10^{-3}$ . Еще Рэлей<sup>(2)</sup> показал, что конвективные течения в горизонтальном слое жидкости, подогреваемой снизу, могут возникнуть при определенном значении некоторого безразмерного параметра (числа Рэлея  $R$ ). Однако, как мы увидим ниже, в океанографическом варианте задачи Рэлея весьма существенную роль играет учет вращения Земли, что уже заранее можно предположить, учитывая масштаб рассматриваемого движения.

Располагая начало координат на дне и направляя ось  $y'$  на север, ось  $x'$  в восток и ось  $z'$  вертикально вверх, запишем линеаризованную систему уравнений свободной конвекции с учетом вращения Земли:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u'}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \phi'}{\partial x'} + \nu \Delta' u' + f_z v' - f_y w', \\ \frac{\partial v'}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \phi'}{\partial y'} + \nu \Delta' v' - f_z u', \\ \frac{\partial w'}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \phi'}{\partial z'} + \nu \Delta' w' + \gamma \vartheta' + f_y u', \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial v'}{\partial y'} + \frac{\partial w'}{\partial z'} = 0, \quad \frac{\partial \phi'}{\partial t} = k \Delta' \vartheta' - \beta w', \quad \rho = \rho_0 [1 - \alpha (\theta - \theta_0)].$$

Здесь  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$  — компоненты скорости по осям  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ;  $t'$  — время;  $\phi'$  и  $f_y$  — составляющие параметра Кориолиса по вертикали и по меридиану;  $\gamma = g\alpha$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\alpha$  — коэффициент температурного расширения морской воды;  $\vartheta'$  — отклонение потенциальной тем-

пературы от равновесного (может быть неустойчивого) распределения  $\theta = \theta(z')$ ;  $\beta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{h} = \text{const}$  — градиент равновесной температуры;  $\theta_1, \theta_2$  — соответственно температура на верхней и нижней границах конвективного слоя;  $h$  — толщина конвективного слоя;  $\rho_0$  — плотность жидкости при характерной температуре  $\theta_0$ ;  $\nu, k$  — коэффициенты кинематической вязкости и температуропроводности;  $\Delta' = \partial^2 / \partial x'^2 + \partial^2 / \partial y'^2 + \partial^2 / \partial z'^2$  — оператор Лапласа;  $\varphi' = g \rho_0 z - \rho_0 \gamma \int \theta dz + p'(x', y', z', t')$ , где  $p'$  — отклонение давления от невозмущенного (статического) значения. Путем перехода к новым безразмерным переменным по формулам

$$(u', v', w') = \frac{k}{h} (u, v, w), \quad (x', y', z') = h(x, y, z), \quad (3)$$

$$\vartheta' = (\theta_1 - \theta_0) \vartheta, \quad t' = \frac{h^2}{k} t, \quad \varphi' = \rho_0 \gamma h (\theta_1 - \theta_0) \varphi$$

система приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= - \frac{\partial w}{\partial z} \quad \left( \frac{\partial}{\partial t} - \Delta \right) \vartheta = - w, \\ Lu &= - G \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + F_z v - F_y w, \quad Lv = - G \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - F_z u, \\ Lw - G \vartheta &= - G \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + F_y u. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь приняты обозначения

$$\begin{aligned} G &= \frac{\gamma (\theta_1 - \theta_2) h^3}{k^2}, \quad L = \left( \frac{\partial}{\partial t} - P \Delta \right), \quad P = \frac{\nu}{k}, \quad F_z = \frac{f_z h^2}{k}, \\ F_y &= \frac{f_y h^2}{k}, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Исключая из системы (3)  $u, v, \varphi$ , получим фундаментальную систему для  $\vartheta, w$ :

$$\begin{aligned} L \Delta_2 (L^2 + F_z^2) (Lw - G\vartheta) &= - (L^2 + F_z^2)^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - 2F_y F_z (L^2 + F_z^2) \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} + \\ &+ \left( F_y^2 L^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - F_z^2 F_y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) w - F_y^2 L^2 \Delta_2 w, \\ \left( \frac{\partial}{\partial t} - \Delta \right) \vartheta &= - w \quad \left( \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Исследование системы (5) в общем виде затруднительно; представляется интерес рассмотреть предельные случаи:  $F_y = 0$  или  $F_z = 0$  (высокие и низкие широты). Полагая  $F_y = 0$ , из (5) найдем:

$$(L^2 + F_z^2) \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = - \Delta_2 L (Lw - G\vartheta) \quad \left( \frac{\partial}{\partial t} - \Delta \right) \vartheta = - w. \quad (6)$$

Ввиду однородности физических условий по горизонтальным осям решение должно быть периодической функцией  $x, y$ , иначе говоря, буде иметь вид так называемых ячеек Бенара. Поэтому целесообразно искать решения вида

$$\psi(z) e^{nt + ilx + imy}, \quad (7)$$

где  $n$ , вообще говоря, комплексный параметр.

Физический смысл имеют действительные части комплексных функций Пеллью и Саусвелл (3) смогли доказать, рассматривая классическую задачу Рэлея, что если  $n = p + iq$  и  $\alpha \beta > 0$ , то  $p < 0$ , т. е. осциллирующее движение может быть только затухающим и порог неустойчивости соответствует значению  $n = 0$  ( $p = q = 0$ ).

Границные условия, соответствующие условиям на поверхности раздела между конвективным слоем и вышележащими водными массами, запишутся

виде  $\vartheta = w = 0$  при  $z = 1$  ( $z' = h$ ). Кроме того на поверхности раздела  $\partial v / \partial z = \partial w / \partial z = 0$  (скольжение) или, учитывая уравнение неразрывности,  $\partial^2 w / \partial z^2 = \partial^4 w / \partial z^4 = \dots = 0$ . Условия на дне (твёрдая стенка)  $u = v = w = \vartheta = 0$ ,  $\partial u / \partial x = \partial v / \partial y = 0$  и, следовательно,  $\partial w / \partial z = 0$ . Можно сказать, что последнее условие может быть с достаточной степенью достоверности заменено на  $\partial^2 w / \partial z^2 = \partial^4 w / \partial z^4 = \dots = 0$  при  $z = 0$ . Таким образом, окончательно, для системы (6) будем иметь

$$\vartheta = w = 0, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{\partial^4 w}{\partial z^4} = \dots = 0 \text{ для } z = 0, 1. \quad (8)$$

Этим условиям можно удовлетворить, положив в (7)  $\psi(z) = \sin sz = n\pi$ ,  $n = 1, 2, \dots$ .

Тогда, полагая

$$w = \bar{w} e^{nt+lx+imy} \sin sz, \quad \vartheta = \bar{\vartheta} e^{nt+lx+imy} \sin sz \quad (7a)$$

подставляя эти значения в (6), найдем (после исключения  $w$ )

$$[\sigma(n + P\sigma)^2 + F_z^2 s^2](n + \sigma)\bar{\vartheta} + (\sigma - s^2)(n + P\sigma)G\bar{\vartheta} = 0, \\ \sigma = l^2 + m^2 + s^2. \quad (9)$$

Это уравнение определяет  $n$  как функцию заданных  $\sigma$ ,  $F_z^2$ ,  $G$ ,  $s$ . Однако для нас интересно определить порог неустойчивости и характер возникающей стационарной конвекции. Полагая поэтому в (9), в соответствии со сказанным выше,  $n = 0$ , получим

$$\sigma^3 - \sigma R + s^2(R + Q_z) = 0. \quad (10)$$

Давно введены обозначения

$$-\frac{G}{P} = -\frac{\gamma(\theta_1 - \theta_2)h^3}{kv} = R > 0 \quad (\text{так как } \theta_1 - \theta_2 < 0), \\ \frac{F_z^2}{P^2} = \frac{f_z^2 h^4}{v^2} = Q_z. \quad (11)$$

Теоретическим путем можно определить периодичность (но не симметрию) циркуляционных ячеек из уравнения (10) при заданных  $R$ ,  $Q_z$ . Критически возникающая стационарная конвекция соответствует таким значениям  $\sigma$ , которые определяют минимальное значение  $R = R(\sigma)$ . Из уравнений (10) без труда находим  $dR/d\sigma = 0 = 3\sigma^2 - R$  или  $R = 3\sigma^2$ .

Подставляя это значение  $R$  в (10), приходим к уравнению для  $\sigma_c$

$$\sigma_c^3 - \frac{3}{2}s^2\sigma_c^2 - \frac{s^2}{2}Q_z = 0. \quad (12)$$

Наименьшим действительным положительным корням (12) соответствует минимальное значение  $s = \pi$ . Полагая в (12)  $Q_z = 0$ , находим одно неоднозначное решение  $\sigma_c = \sqrt[3]{2}s^2 = \sqrt[3]{2}\pi^2$ , что дает для  $R_c$  рэлеевское приближение  $R_c = 3\sigma_c^2 = 27\pi^4/4 = 657,5$ . Предполагая квадратный характер ячеек в горизонтальной плоскости:  $l = m$  (так как симметрию определить не получится), получим  $l^2 + m^2 = \sigma_c - s^2 = \sqrt[3]{2}s^2 - s^2 = s^2/2$ . Если  $s = \pi$ ,  $m = l$ , то  $m = \pi/2$ . В размерных величинах  $s' = \pi/h$ ,  $m' = 2\pi/\lambda = \pi/2h$  и, следовательно,  $\lambda = 4h$ , т. е. горизонтальные размеры циркуляционных ячеек в 4 раза больше вертикальных. Полагая затем, например,  $Q_z = 2 \cdot 10^2$ , аналогичным путем получим для критического числа Рэлея  $R_c = 980$ ,  $\lambda = 3,08h$ . Для  $Q_z = 0,2 \cdot 10^6$   $R_c = 33075$ ,  $\lambda = 0,91h$ . Таким образом действие вертикальной составляющей параметра Кориолиса увеличивает устойчивость и уменьшает горизонтальную протяженность циркуляционных ячеек.

В другом предельном случае, когда  $F_z = 0$  и  $F_y \neq 0$ , общие уравнения (5) дают:

$$L^2 \left( \Delta_2 w + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + F_y^2 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = GL \Delta_2 \vartheta \quad \left( \frac{\partial}{\partial t} - \Delta \right) \vartheta = -w. \quad (13)$$

Подставляя в эти уравнения значения  $\vartheta$ ,  $\omega$  из (7а) получим в прежних обозначениях

$$-(n - P\sigma)^2 \sigma \bar{w} + F_y^2 \frac{(s^2 - \sigma)}{2} \bar{w} = G(n + P\sigma)(s^2 - \sigma) \bar{\vartheta},$$

$$(n + \sigma) \bar{\vartheta} = -\bar{w}. \quad (14)$$

Заметим только, что здесь заранее принято  $l = m$ , так как только вхождение  $l$ ,  $m$  в виде квадратичной комбинации  $\sigma = l^2 + m^2 + s^2$  позволяет понизить степень получающихся алгебраических уравнений. Исклю-

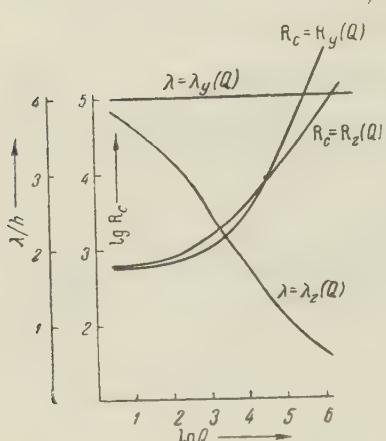


Рис. 1

тет вместе с  $Q_y$ . Таким образом, влияние меридиональной и вертикальной составляющих угловой скорости вращения Земли приводит к увеличению критического числа Рэлея, определяющего возможность возникновения стационарной конвекционной циркуляции. Однако роль  $f_z$  и  $f_y$  в формировании циркуляционных ячеек принципиально различна. На рис. показаны кривые  $R_c = R_y(Q)$  и  $R_c = R_z(Q)$  в логарифмическом масштабе, также кривые  $\lambda = \lambda_z(Q)$ ,  $\lambda = \lambda_y(Q)$ .

Чандrasekhar (4) рассмотрел в применение к некоторым астрофизическим проблемам совместное влияние магнитного поля  $H$  и вращения системы координат с угловой скоростью  $\omega$  на устойчивость конвекционной циркуляции электропроводящей жидкости для частного случая, когда векторы магнитной напряженности, угловой скорости вращения и ускорения силы тяжести параллельны, однако, как показывают простые оценки в условиях океанографических приложений рассматриваемой задачи влияние магнитного поля Земли пренебрежимо мало.

Рассмотрение характерных значений параметров конвекции по материалам наблюдений показывает, что реальные значений  $R$  будут значительно больше критических даже при крайне малых (порядка  $0,01^\circ$  и  $100$  м) отрицательных сверхадиабатических градиентах температуры, и следовательно, конвекция будет иметь место, несмотря на стабилизирующее влияние вращения Земли.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Богослов, Е. М. Крепс, Природа, № 9 (1958). <sup>2</sup> Rayleigh, Phil. Mag., № 192 (1916). <sup>3</sup> A. Peilew, R. Southwell, Proc. Roy. Soc., A, 17 № 966, 312 (1940). <sup>4</sup> S. Chandrasekhar, Proc. Roy. Soc., A, 225, 173 (1954).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. ЗОЛОТОВ и А. И. КУРОЧКИН

**ДЕГИДРАТАЦИЯ ГИПСА В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 IV 1959)

Влияние ультраакустических колебаний на кристаллизацию различных веществ из расплавов и растворов изучалось неоднократно. В меньшей степени исследованы в этом отношении процессы кристаллообразования, протекающие в твердой фазе. Задача этой работы состоит в изучении действий ультразвука на весьма интересные явления кристаллизации, имеющие место при дегидратации кристаллогидратов. В некоторых случаях кристаллическая решетка низшего гидрата образуется, по-видимому, в результате своеобразной перестройки решетки гидрата с большим содержанием воды. Объектом исследования в первых наших опытах служил гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , процесс дегидратации которого лежит в основе технологии производства ряда важных строительных материалов. При нагревании гипс, как известно, теряет часть кристаллизационной воды и в интервале температур 85—180° переходит в так называемый полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Отличают две разновидности полугидрата:  $\alpha$ -полугидрат, являющийся результатом дегидратации гипса во влажной среде, и  $\beta$ -полугидрат, образующийся в сухой атмосфере или в вакууме.

Наблюдения кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидратов на поверхности кристаллов гипса были проведены в сравнительно слабых ультразвуковых полях, не вызывавших видимого диспергирования и разрушения образцов. В качестве источника ультразвука использовалась пьезокерамика, изготавленная из  $\text{BaTiO}_3$  с примесями и имевшая форму круглой пластинки диаметром 25 мм и толщиной 2,5 мм. Пластинка возбуждалась на частоте около 1 МГц переменным напряжением, подводимым от лампового генератора, работавшего на лучевом тетроде 6П3.

Образцами для опытов служили пластинки толщиной от 2 до 7 мм, выдолбленные по плоскостям спайности {010} из очень чистых, хорошо образованных кристаллов гипса, полученных из Борнуковского месторождения Орьковской области. Держатель с пьезокерамикой и исследуемым образцом помещался в воздушный термостат, автоматически поддерживающий постоянную температуру с точностью до 1°. Для предотвращения дополнительного нагревания образца вследствие непосредственной передачи тепла от пьезокерамики, всегда несколько разогревающейся при работе, образец отделялся от керамики слоем вазелинового масла и пластинками из фарфора или стекла. Направление ультразвуковых лучей во всех опытах было приблизительно перпендикулярно к плоскости (010) исследуемого кристалла гипса.

Опыты показали, что при воздействии ультразвука первые признаки дегидратации (выделения мелкокристаллического  $\beta$ -полугидрата в виде дендритообразных пятен) на грани (010) кристаллов гипса появляются уже в результате 50-минутного нагревания в термостате до 40—45°, тогда как при отсутствии ультразвукового поля для получения аналогичного эффекта требуется почти 4-часовой отжиг при температуре 85—90°. Первичные пятна дегидратации обнаруживались на обеих поверхностях гипсовой пластинки, причем в большем количестве на той ее стороне, которая дальше отстояла от

источника ультразвуковых колебаний. Местами преимущественного возникновения начальных явлений дегидратации служили трещины спайности, царапины, вмятины и другие, даже самые ничтожные, следы пластической деформации. Участки грани (010), лишенные видимых изъянов, в первых стадиях опыта оставались, как правило, чистыми и дегидратировались лишь при более длительных экспозициях. Внутри кристаллов даже при длительном

озвучивании пластинок явления дегидратации кристаллизации  $\beta$ -фазы не наблюдались.

Повышение температуры опыта привело к следующим результатам. Когда воздух в термостате нагревался до  $55^\circ$ , а измеренная термопарой температура поверхностного слоя образца достигала  $80^\circ$ , первичные отложения  $\beta$ -полугидрата приобретали форму одинаково ориентированных прямоугольных фигур, напоминающих своим строением известную структуру «песочных часов» (рис. 1). Такие характерные для гипса «фигуры дегидратации» в отсутствие ультразвукового поля получаются на спайных пластинках гипса лишь при нагревании до  $120-125^\circ$ <sup>(2)</sup>. Микроскопическое исследование фигур в обычном и поляризованном свете показало, что по своему строению и оптическим свойствам фигуры, образующиеся на гипсе под воздействием ультразвука, ничем не отличаются от фигур дегидратации, возникающих при указанных выше более высоких температурах.

Таким образом, влияние ультраакустических колебаний выражается в данном случае в значительном понижении той температуры, при которой

Рис. 1. Схематическое изображение фигур дегидратации, образующихся в ультразвуковом поле на грани (010) кристалла гипса при температуре окружающего воздуха, превышающей  $55^\circ$

может начинаться процесс дегидратации гипса. Одной из причин этого явления может служить, по-видимому, вызванное слабым ультразвуковым полем скрытое диспергирование по дефектам решетки, которое и способствует развитию зародышей дегидратации.

Проделанные нами предварительные опыты показали, что дегидратации гипса и переход его в  $\alpha$ -полугидрат могут происходить не только в водной среде, как это принято обычно считать, но и в нейтральных жидкостях — глицерине, маслах и т. п. — при температурах не ниже  $105-110^\circ$ . Поэтому для выявления роли ультразвука в кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата в решетке дегидрата во время облучения проводилось нагревание в трансформаторном масле. Дегидратации гипса и характерных иглообразных отложений  $\alpha$ -фазы на поверхности образцов не было обнаружено в этих условиях даже после многочасового нагревания вплоть до температур, близких к  $100^\circ$ . По-видимому, на процесс кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата ультразвуковое поле слабой интенсивности не оказывает такого резко выраженного влияния, как на кристаллизацию  $\beta$ -полугидрата.

Арзамасский государственный  
педагогический институт

Поступило  
27 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Золотов, Кристаллография, 3, в. 2, 237 (1958).

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. АГЕЕВ и В. Ш. ШЕХТМАН

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  
РЕНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> отмечалась склонность рения к образованию ряда бинарных систем  $\sigma$  и  $\chi$ -фаз, обладающих родственными кристаллическими структурами и имеющих широкое распространение в различных двойных и тройных системах переходных металлов. В связи с этим, рениевые двойные системы являются благоприятными объектами для изучения природы этих соединений.  $\chi$ -фазы представляют собой соединения со структурой типа  $\alpha$ -Mn (кубическая объемноцентрированная решетка с числом атомов в ячейке равным 58). Структурный тип  $\alpha$ -Mn характеризуется тем, что атомы располагаются в соответствии с симметрией пространственной группы  $I\bar{4}3m$  в частных эквивалентных позициях 2(a), 8(c), (g), 24(g'), причем 10 позициям 2(a) + 8(c) соответствует наибольший объем <sup>(2)</sup>. В табл. 1 представлены данные расчета для структуры  $\alpha$ -Mn, показывающие, что позициям (a) и (c) отвечают средние межатомные расстояния на 5,4% больше, чем позициям (g) и (g'). В соответствии с этим изучение упорядочения фаз в системах Mo — Cr — Fe, Ti — Co, Ti — Re показало, что атомы компонента, обладающего большим атомным радиусом, располагаются главным образом в позициях (a) и (c) <sup>(3-5)</sup>. Кроме того, средние составы  $\chi$ -фаз могут быть выражены формулами типа:  $Mo_{10}Fe_{36}Cr_{12}$ ,  $Re_{48}Ti_{10}$  и т. п. <sup>(3-6)</sup>,

которых следует, что количество атомов компонента с большим атомным радиусом (табл. 2) примерно равно 10, т. е. числу позиций с наибольшим атомным объемом.

Исходя из этого, можно предположить, что в рениевых бинарных системах склонность к образованию  $\chi$ -фаз в значительной степени определяется размерным фактором. Величина относительной разницы атомных радиусов (размерный фактор) для переходных металлов в рениевых системах была рассчитана с использованием данных табл. 2 по формуле

$$P = \frac{R_{Me} - R_{Re}}{R_{Re}} \cdot 100\%.$$

Таблица 1

Позиция	Количество соседних атомов и их позиций	Межатомные расстояния, Å	Средние межатомные расстояния, Å
2 (a) X	4 A 12 D <sub>2</sub>	2,82 2,71	2,74
	1 X	2,82	
	3 D <sub>1</sub>	2,49	
8 (c) A	3 D <sub>1</sub> 6 D <sub>2</sub> 3 D <sub>2</sub> 1 A 1 A	2,96 2,69 2,89 2,49 2,96	2,75
	6 D <sub>1</sub>	2,67	
24 (g) D <sub>1</sub>	1 D <sub>2</sub> 2 D <sub>2</sub> 2 D <sub>2</sub> 1 X 1 A	2,45 2,51 2,66 2,71 2,89	2,64
	2 A	2,69	
24 (g') D <sub>2</sub>	1 D <sub>1</sub> 2 D <sub>1</sub> 2 D <sub>1</sub> 1 D <sub>2</sub> 2 D <sub>2</sub>	2,45 2,51 2,66 2,24 2,38	2,57

$$P = \frac{2,75 - 2,61}{2,61} \cdot 100 = 5,36\%$$

Зависимость  $P$  от номера подгруппы элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева представлена в виде графика (рис. 1), на котором отмечены те металлы, которые согласно литературным данным (8-14) образуют соединения с рением. Рассмотрение этого графика показывает, что  $\chi$ -фаза образуется только с теми металлами IVA, VA, VIA подгрупп, которые имеют положительный размерный фактор, т. е. больший атомный радиус, чем рений (т. е. Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W). Металлы из этих же групп периодической системы с меньшим атомным радиусом, че-

Таблица 2

Атомные радиусы переходных элементов (в Å) (7)

IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	VIII B	VIII C
22 Ti	23, V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
1,46	1,34	1,27	1,30	1,26	1,25	1,24
40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 (Tc)	44 Ru	45 Rh	46 Pd
1,60	1,45	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37
72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
1,59	1,46	1,40	1,37	1,35	1,35	1,38

Re — Hf и Re — Ta, диаграммы состояния которых еще не изучены. Тройных системах без участия Re, в которых обнаруживается  $\chi$ -фаза, устойчивая до температур плавления (3, 5, 6), соотношение атомных радиусов компонентов также удовлетворяет отмеченному правилу. Например, в системах Mo — Cr — Fe, Ti — Co — Cr, Ti — Cr — Fe атомы Mo и Ti имеют атомный радиус на 9,9%, 15,4% и 15,9% соответственно больший, чем средний атомный радиус остальных двух компонентов.

Однако было бы неправильным считать, что существование и устойчивость  $\chi$ -фаз целиком контролируется размерным фактором. Следует учитывать также влияние электронной концентрации подобно тому, как это известно для  $\sigma$ -фазы (2). Связь с электронными концентрациями усматривается прежде всего в отборе компонентов, образующих  $\chi$ -фазу. Один из компонентов (как и у  $\sigma$ -фазы) обязательно принадлежит VIIA или VIII подгруппе, в то время как остальные компоненты относятся к IVA, VA, VIA подгруппе. Это обеспечивает для  $\chi$ -фаз электронную концентрацию, близкую к 6,5 — 7 эл./атом. Была уже отмечена (15) закономерность, согласно которой состав  $\chi$ -фазы соответствует более высокой электронной концентрации, чем состав  $\sigma$ -фаз (при образовании этих соединений в одной системе).

В ряде систем переходных металлов  $\sigma$ -фазы существуют совместно с  $\chi$ -фазами, и это позволяет установить определенную связь между этими соединениями. С одной стороны, имеет место сходство в расположении атомов в элементарной ячейке (3, 16) и, с другой стороны, состав  $\sigma$ - и  $\chi$ -фаз подчиняется отмеченному выше правилу электронной концентрации. Существование  $\sigma$ -фаз в рениевых двойных системах, как это видно из рис. 1, не может быть связано только с размерным фактором, посколь-

у Re (т. е. V и Cr) не образуют  $\chi$ -фаз в бинарных системах. В случае небольшой разницы атомных радиусов (около 2% для Mo и W)  $\chi$ -фаза образуется в твердом состоянии по перитектической реакции (10, 12). В это же время для элементов (Ta, Zr), у которых величина  $P = 5\%$  и выше, отмечается выделение  $\chi$ -фазы из жидкого состояния по перитектической реакции (11, 13). Видимо, это же следует ожидать в системе

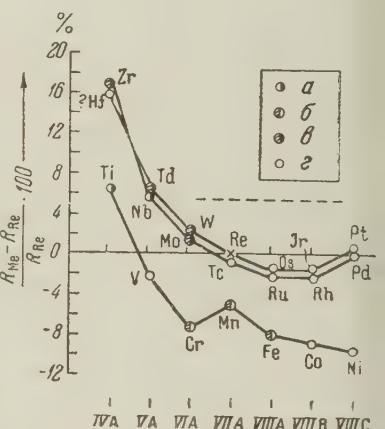


Рис. 1. Связь между относительной разностью атомных радиусов элементов и их склонностью к образованию  $\sigma$ - и  $\chi$ -фаз в рениевых двойных системах.  $a$  — в системе образует  $\sigma$ -фазу,  $b$  — в системе образует  $\chi$ -фазу,  $g$  — в системе образуют оба соединения,  $g$  — в системе образуется соединений

разование  $\sigma$ -фаз происходит при значениях  $P$ , меняющихся от +17% (Re — Zr) до —8% (Re — Fe).

Можно указать, однако, что когда размерный фактор близок к 5%, т. е. величине, характеризующей разницу межатомных расстояний в ячейке  $Mp$  (табл. 1), склонность к образованию  $\sigma$ -фаз уменьшается и одновременно увеличивается склонность к образованию  $\chi$ -фаз. Так, в системе Re —  $\sigma$ -фаза не обнаружена (11), в системах Re — Nb и Re — Ta  $\sigma$ -фазы устойчивы лишь от точки плавления до  $t > 1200^{\circ}\text{C}$  (9). Следовательно, в этих условиях образование  $\sigma$ -фазы подавляется, поскольку структура фазы при данной величине размерного фактора оказывается предпочтительной.

В связи с изложенным, можно сделать следующие замечания относительно природы  $\chi$ -фаз. Образование  $\chi$ -фаз в двойных рениевых системах с переходными металлами происходит при условии, что второй компонент принадлежит к IVA, VA или VIA подгруппе периодической системы и обладает большим атомным радиусом, чем рений. В этом проявляется двойственная природа этих фаз, как соединений, существование и устойчивость которых определяется в равной мере размерным фактором и правилом электронных концентраций. Соответствие химического состава  $\chi$ -фаз определенной структурной формуле, связанной с размерами атомов компонентов, указывает на сходство с фазами Лавеса. Наряду с этим  $\chi$ -фазы по некоторым признакам близки к  $\sigma$ -фазам, существование которых в большей степени связано с электронной концентрацией. Таким образом,  $\chi$ -фазы занимают промежуточное положение между Лавес- и  $\sigma$ -фазами.

При этом следует отметить и отличия  $\chi$ -фазы от обеих указанных фаз. Характерно, что  $\chi$ -фазы имеют значительно меньшее распространение, чем Лавес- и  $\sigma$ -фазы. Согласно литературным данным, только рений способен образовывать двойные соединения со структурой типа  $\alpha$ -Mp. Это свидетельствует о более жестких условиях, ограничивающих число металлических систем, в которых могут получаться соединения этого типа. Особая склонность рения к образованию  $\chi$ -фаз, вероятно, связана с тем, что этот металл принадлежит к той же подгруппе периодической системы, что и марганец.

Далее известно, что состав  $\sigma$ -фаз, кристаллизующихся в двойных и тройных системах, оказывается различным в зависимости от положения компонентов в периодической системе Д. И. Менделеева. Это принято объяснять тем, что  $\sigma$ -фазы, как и обычные электронные соединения, характеризуются определенной концентрацией внешних электронов и электронных вакансий. Состав  $\chi$ -фаз отвечает примерно постоянной структурной формуле во всех системах, что показывает меньшее влияние электронных концентраций.

Институт metallurgии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. В. Агеев, В. Ш. Шехтман, Тез. докл. VI Научно-технич. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, Л., 1958, стр. 19; Изв. АН СССР, сер. физ., № 5 (1959). <sup>2</sup> Я. С. Уманский и др., Физические основы металловедения, М., 1955. <sup>3</sup> J. S. Kasper, Acta metallurgica, 2, 3 (1954). <sup>4</sup> W. Trzebialsowski, J. Niemiec, Roczn. chem., 29, 277 (1955). <sup>5</sup> П. И. Крипакевич, И. Д. Хорин, Научн. докл. Высш. школы, Металлургия, № 1 (1958). <sup>6</sup> Н. Г. Борискина, И. И. Корнилов, Журн. неорг. хим., в. 9 (1959). <sup>7</sup> Г. Б. Борискин, Введение в кристаллохимию, М., 1954. <sup>8</sup> R. Greenfield, R. Beck, Metals, 8, 2 (1956). <sup>9</sup> A. G. Knaptop, J. Inst. Metals, 87, 1 (1958). <sup>10</sup> Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова, Журн. неорг. хим., в. 2 (1959). <sup>11</sup> Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, Ю. А. Зотьев, Журн. неорг. хим., 4 (1959). <sup>12</sup> Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, Л. Л. Шишкина, Изв. АН СССР, № 3 (1959). <sup>13</sup> Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, И. А. Цыганская, Атомная энергия, 7, 3 (1959). <sup>14</sup> Ч. В. Копецкий, В. Ш. Шехтман, Н. В. Агеев, Е. М. Савицкий, ДАН, 125, 1 (1959). <sup>15</sup> J. Niemiec, W. Trzebialsowski, Бюлл. Польск. АН, 4, 9, 601 (1956). <sup>16</sup> Дискуссия по работе (8), J. Metals, 8, 10, 1412 (1956). <sup>17</sup> D. Shoemaker, C. B. Shoemaker, C. Wilson, Acta Crystallogr., 10, № 1, 1 (1957).

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и В. В. АСТАХИН

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТРИЭТИЛСИЛОКСИАЛКОКСИТАНОВ

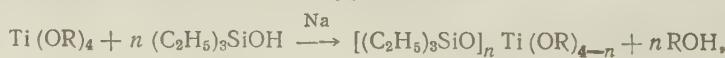
В литературе были описаны тетракис-(триалкил(арил)силокси)-титаны (1-4). Соединения, содержащие одновременно триалкилсилокси- и аллокси-группы, не изучены.

Как указывалось в литературе, триалкил(арил)силокси-группы в тетракис-(триалкил(арил)силокси)-титанах обладают значительной гидролитической устойчивостью, -- несравненно более высокой, чем гидролитическая стойкость аллоксигрупп, связанных с титаном. Поэтому представляет большой интерес изучить свойства соединений, содержащих одновременно триалкилсилокси- и аллокси-группы.

В 1958 г. одним из нас был описан синтез три-(тритиэтилсилокси)-бутоксититана, единственного представителя этого класса соединений, который был получен методом этерификации три-(тритиэтилсилокси)-хлортитана бутиловым спиртом (1). Однако этот метод из-за трудности получения триалкилсилоксихлортитанов является малодоступным. В связи с этим в настоящем исследовании была изучена возможность синтеза триэтилсилоксиаллоксититанов при непосредственном взаимодействии триэтилсиланола с бутилортитанатом и пропилортотитанатом.

Несмотря на указания в литературе (3), что реакция между бутилортотитанатом и трифенилсиланолом приводит к полному замещению всех бутооксигрупп на трифенилсилоксигруппы, нам удалось показать, что при взаимодействии триэтилсиланола с бутилортотитанатом и пропилортотитанатом в присутствии металлического натрия как катализатора реакция переэтерификации протекает не только в сторону образования тетракис-(триэтилсилокси)титана, но и продуктов различных степеней замещения, что зависит от соотношения реагирующих компонентов.

При взаимодействии бутилортотитаната и пропилортотитаната с триэтилсиланолом реакция протекает по уравнению:



где  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ;  $n = 1, 2, 3, 4$ .

В ходе изучения этой реакции были выделены три-(триэтилсилокси)-бутоксититан в количестве 46 % от теории, ди-(триэтилсилокси)-дибутооксититан (34 %), ди-(триэтилсилокси)-дипропоксититан (21 %). Физические константы, выход и данные анализа полученных триэтилсилоксиаллоксититанов представлены в табл. 1. Гидролитическая устойчивость этих соединений изучается.

### Экспериментальная часть

1. Синтез ди-(триэтилсилокси)-дибутооксититана. В колбу с елочным дефлектиором помещалось 105,6 г (0,8 г-мол) триэтилсиланола (т. кип. 70°/18 мм,  $n_D^{20} 1,4338$ , 136 г (0,4 г-мол) бутилортотитаната (т. кип. 165—167°/4 мм,  $n_D^{20} 1,4924$  и 0,02 г натрия. Смесь медленно нагревалась, пока температура отходящих паров не достигла 118°. Отогна-

54,2 г (91,7 %) бутилового спирта в пределах температур 118—120°. и фракционированием под вакуумом получено 61,2 г (34 %) ди-(триэтил-окси)-дибутоксититана с т. кип. 182°/4 мм;  $d_4^{20}$  0,9517;  $n_D^{20}$  1,4758.  
 2. Синтез три-(триэтилсилокси)-бутоксититана. Реакция между 68 г (0,6 г-мол) бутилортотитаната и 79,2 г (0,6 г-мол) триэтилсиланола в присутствии 0,015 г натрия проводилась аналогично предыдущей. Отогнано

Таблица 1

T, кип. °C (ам. рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR		Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
			найдено	вычислено		C	H	Si	Ti	C	H	Si	Ti
182° (4)	1,4758	0,9517	135,09	133,94	34	53,24	10,65	13,25	10,27	52,63	10,52	12,28	10,52
174—177 (3)	1,4687	0,9378	152,55	151,93	46	51,79	10,49	17,23	9,48	51,37	10,50	16,34	9,33
144—146 (1,5)	1,4800	0,9680	125,60	124,68	21	50,10	10,72	12,48	11,24	50,46	20,28	13,08	11,21

Примечание. I =  $[(C_2N_5)_3SiO]_2Ti(OC_4H_9)_2$ ; II =  $[(C_2H_5)_3SiO]_3TiOC_4H_9$ ;  
 $=[(C_2H_5)_3SiO]_2Ti(OC_5H_7)_2$ .

39,9 г (90 %) бутилового спирта при температуре 117—119°. При вакуумной перегонке отогналось 47,3 г (46 %) три-(триэтилсилокси)-бутоксититана с т. кип. 174—177°/3 мм  $d_4^{20}$  0,9378;  $n_D^{20}$  1,4687.

3. Синтез ди-(триэтилсилокси)-дипропоксититана. Смесь 113,6 г (1,02 г-мол) пропилортотитаната, 105,6 г (0,8 г-мол) триэтилсиланола и 0,02 г натрия постепенно нагревалась, пока температура не достигла 99°. Отогнано 45,7 г (95 %) пропилового спирта. При вакуумной перегонке получено 36,1 г (21,0 %) ди-(триэтилсилокси)-дипропоксититана с т. кип. 144—146°/1,5 мм;  $d_4^{20}$  0,9680;  $n_D^{20}$  1,4800.

Все синтезы проводились без доступа влаги воздуха.

Поступило  
16 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. А. А н д р и а н о в, В. Г. Д у л о в а, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, стр. 644.  
 J. D. English, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 77, 170 (1955). <sup>3</sup> V. A. Zeitlin, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 79, 4616 (1957). <sup>4</sup> Б. Н. Д о л г о в, Ф. О р л о в, ДАН, 117, 617 (1957).

Г. Л. ГАЛЬЧЕНКО, А. Н. КОРНИЛОВ, Б. И. ТИМОФЕЕВ и С. М. СКУРАТОВ

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ БОРА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 IV 1959)

Стандартная, энталпия образования  $B_2O_3$  является фундаментальной величиной в термохимии соединений бора. Определение ее связано с большими экспериментальными трудностями, вследствие чего имеющиеся в литературе значения (<sup>1-13</sup>) не согласуются между собой (крайние из них — 270, —368 ккал/моль). Выбрать надежное значение не представляется возможным, так как в одной части работ (<sup>1-9</sup>) нельзя учесть ошибок, вызванных побочными процессами, а в другой части (<sup>10-13</sup>) — нет сведений позволяющих оценить полученные результаты.

В настоящей статье сообщается об экспериментальном определении этой величины тремя независимыми путями, приведшими к одному и тому же (в пределах погрешностей измерений) результату.

Для калориметрических определений использовались два образца аморфного бора, содержащего лишь следы кристаллической фазы. После удаления адсорбированных газов в образце 1 были найдены следующие примеси: O — 0,23 %, H — 0,12 %, N — 0,005 % и Ca, Mg и Cu — в сумме около 0,01 %; образец 2, полученный так же, как и 1, содержал 99,3 %  $\pm$  0,4 % бора и был «спектрально чистым».

Экспериментальная часть

1. Сожжение бора в кислороде. Сожжение производилось без вспомогательных горючих веществ, чтобы избежать ошибок, связанных с неполнотой их сгорания в присутствии бора, возможным взаимодействием с бором при высоких температурах и неконтролируемой гидратацией  $B_2O_3$ . Опыты проводились следующим образом: навеску 0,17—0,25 г бора (образец 2) в кварцевой чашечке нагревали при 1000° около 3 мин. в ленъкой электрической печи в калориметрической бомбе при 7 атм. кислорода. Бор сгорал на 35—40 %. Количество образовавшейся окиси бора вычисляли по результатам взвешивания чашечки с веществом до и после опыта \* (в условиях, исключающих гидратацию) и определения небольшой части окисла (0,3—1,7 %), испарившегося из чашечки во время опыта (нагревали чашечку с остатком окиси бора на внутренних частях бомбы растворяли водой и растворяли щелочью в присутствии маннита).

Анализом опытных данных установлено, что при горении бора получается только один окисел —  $B_2O_3$ , и ошибкой от частичного сгорания содержащегося в боре водорода можно пренебречь. На основании пяти определений установлено:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 B_2O_3(\text{стекл}) = -298,7 \pm 1,8 \text{ ккал/моль.}$$

Здесь, как и во всем тексте, значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  относятся к  $\vartheta = 25^\circ$  и  $P = 1$  атм.; принято: 1 кал = 4,1840 абс. дж.; стандартное состояни

\* Определение окиси бора обработкой реакционной массы водой с последующим титрованием борной кислоты ненадежно из-за трудности полного извлечения из нее окисла.

и бора — кристаллическое; для превращения  $V_{\text{аморф}} = V_{\text{крист}}$   $\Delta H = -0,4$  ккал/г.ат<sup>(14)</sup>. Погрешности результатов выражаются удвоенной квадратичной ошибкой среднего.

2. Прямое определение теплоты образования нитрида бора\* и расчет  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3$  с использованием надежно установленного значения теплоты горения нитрида бора<sup>(18)</sup>. Реакция между бором и азотом обнаружена для калориметрии, так как не сопровождается побочными процессами: известен только один нитрид бора — BN; небольшие примеси O, и N в препаратах бора не мешают определению; нитрид бора негигроскопичен.

Реакцию проводили в калориметрической бомбе с электрической печью при 10 атм. азота, очищенного от кислорода и воды. Навеску 0,2 г бора (образец 1) в кварцевом стаканчике нагревали при 1300° около 3 минут. В этих условиях в нитрид превращалось около 40% бора. Количество образовавшегося нитрида бора вычисляли по результатам взвешивания стаканчика веществом до и после опыта. Рентгенографическим исследованием продукта реакции было установлено наличие лишь одной кристаллической структуры — гексагональной модификации BN.

Из восьми определений найдено:

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{BN} = -60,7 \pm 0,34 \text{ ккал / моль.}$$

Суммируя этот результат с  $\Delta H = -90,2$  ккал/моль для реакции горения бора<sup>(18)</sup>, имеем:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3 \text{ (стекл)} = -301,8 \pm 1,4 \text{ ккал / моль.}$$

3. Прямое определение теплоты образования  $\text{BCl}_3$  и расчет  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3$  с использованием надежно установленных значений теплоты гидролиза  $\text{BCl}_3$ , теплоты растворения  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>(20)</sup> и теплоты образования  $\text{H}_2\text{O}$  и раствора  $\text{HCl}$  соответствующей концентрации<sup>(14)</sup>.

При взаимодействии бора с хлором получается только  $\text{BCl}_3$ , причем следний не образует соединений с хлористым водородом<sup>(21)</sup>, всегда содержащимся как примесь в хлоре. Опыты проводились следующим образом: веску 0,04—0,2 г бора (образец 1) нагревали при 450—500° в течение 10 мин. в кварцевом стаканчике электрической печью в калориметрической бомбе при 6 атм. тщательно высушенного хлора. После удаления бомбы взвешиванием кварцевого стаканчика определяли количество прореагированного бора, составлявшее обычно 0,2—0,3% от исходной вески бора. К измеренному тепловому эффекту вводили небольшую поправку (1 кал) на гидролиз  $\text{BCl}_3$  во время опыта. В зависимости от исходной навески бора в бомбе после реакции содержался или только  $\text{BCl}_{3\text{ж}}$  и смесь  $\text{BCl}_{3\text{ж}}$  с постоянным количеством  $\text{BCl}_{3\text{г}}$  (объем бомбы 260 см<sup>3</sup>). Результатом опытов получено (после 7 определений *a*, после 5 определений *b*):

$$a \quad \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{BCl}_{3\text{ж}} = -102,9 \pm 0,6 \text{ ккал / моль}$$

$$b \quad \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{BCl}_{3\text{г}} = -97,0 \pm 0,7 \text{ ккал / моль.}$$

Используя  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{BCl}_{3\text{ж}}$  и проведя расчет указанным выше путем, имеем:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3 \text{ (стекл)} = -301,6 \pm 1,2 \text{ ккал / моль.}$$

\* Имеющиеся в литературе значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{BN}$ , полученные косвенными путями<sup>5—17)</sup>, недостоверны.

Во всех трех путях использовался жидкостной калориметр с изотермической оболочкой. Подъем температуры измеряли ртутным калориметрическим термометром с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  градуса. Печь бомбы изготавливали из мономагнитного кальция (первый способ) или из алюминия (второй способ), а нагревательный элемент — из платины. Кварцевая чашечка или стаканчик для исследуемого вещества были защищены от взаимодействия с материалом печи платиновым чехлом. В третьем пути печь был выполнена из стекла «пирекс» в виде маленького сосуда Дюара, между стенками которого помещался константановый нагреватель; бомба была футерована серебром, покрытым  $\text{AgCl}$ , и имела никелевую крышку. Работа электрического тока в нагревательном элементе печи в первом пути определяли по методу, описанному Нейманом, Крегером и Геблером (22) (эмпирическое градиуровочное уравнение); во втором пути — при помощи специально разработанной установки, основными элементами которой являлись счетчики переменного тока высокой точности\*. В третьем пути использовался обычный потенциометрический метод. Термовое значение калориметра устанавливали в первых двух случаях определений сожжение эталонной бензойной кислоты, а в третьем — электрическим способом, используя печь бомбы.

Полученные в настоящей работе тремя независимыми путями значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3$  согласуются между собой в пределах погрешностей, что свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок в каждом из определений.

Взвешенное среднее из трех результатов:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{B}_2\text{O}_3 \text{ (стекл)} = -304,1 \pm 0,8 \text{ ккал / моль (из B_{\text{крис}} и O_{2\text{г}})}$$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Troost, P. Hauteville, Ann. Chim. Phys., 9 (5), 70 (1876)
- <sup>2</sup> M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., 15 (5), 185 (1878).
- <sup>3</sup> W. Roth, E. Boeger, Ber. B., 70, 48, 971 (1937).
- <sup>4</sup> W. Roth, Zs. Naturforsch., 1, 574 (1946)
- <sup>5</sup> J. A. Robertson, Thesis, Cornell University, 1943.
- <sup>6</sup> B. J. Todd, R. R. Miller, J. Am. Chem. Soc., 68, 530 (1946).
- <sup>7</sup> W. Eggersgluess, A. G. Monroe, W. G. Parker, Trans. Farad. Soc., 45, 661 (1949).
- <sup>8</sup> C. Katz, Thesis, Cornell University, 1949.
- <sup>9</sup> B. H. Eckstein, E. R. Van Artsdalen, J. Am. Chem. Soc., 80, 1352 (1958).
- <sup>10</sup> G. Stegeman, C. C. Nathan, Thesis, University of Pittsburgh (1948).
- <sup>11</sup> E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. A. Yenchius, Natl. Bur. Stand. Techn. Rep. on Project NA-onr-8-47 (1948).
- <sup>12</sup> E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. Y. Pergiel, Natl. Bur. Stand. Rep., № 1552 (1952).
- <sup>13</sup> W. H. Johnson, Miller, E. J. Prosen, Natl. Bur. Stand. Rep., № 2257 (1953).
- <sup>14</sup> F. D. Rossini, Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties, Washington, circ. 500, 1951.
- <sup>15</sup> R. E. Slade, G. J. Higson, J. Chem. Soc., 115, 215 (1919).
- <sup>16</sup> R. Lorenz, J. Woolcock, Zs. Anorgan. u. Allgem. Chem., 176, 289 (1928).
- <sup>17</sup> S. Saton, Soc. Paper Inst. Phys. Chem. Res (Tokyo), 29, 53 (1936).
- <sup>18</sup> A. S. Dworkin, D. J. Samotog, E. R. Van Artsdalen, J. Chem. Phys., 22, 837 (1954).
- <sup>19</sup> H. A. Skinner, N. B. Smith, Trans. Farad. Soc., 49, 601 (1953).
- <sup>20</sup> E. R. Van Artsdalen, K. P. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 73, 579 (1951).
- <sup>21</sup> L. Hackspiel, Helv. Chim. Acta, 16, 1099 (1933).
- <sup>22</sup> B. Neumann, C. Kröger, H. Haebel, Zs. Anorgan. u. Allgem. Chem., 196, 67 (1934).

\* Описание установки будет опубликовано в Журнале физической химии.

Н. С. ДОМБРОВСКАЯ и Е. А. АЛЕКСЕЕВА

СЕМИКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ 16 СОЛЕЙ  
 $\text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Tl} \parallel \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$  В РАСПЛАВАХ

(Представлено академиком И. И. Чернавским 4 IV 1959)

Исследование многокомпонентных систем имеет большое практическое значение для изучения природных и технологических процессов (термическая и химико-термическая обработка металлов, теплоносители, электротермическое получение легких металлов из расплавленных сред, цветная металлургия и проч.).

Полное изучение многокомпонентных систем требует большой затраты труда. Пути для более простого разрешения вопросов, касающихся реакций многокомпонентных систем, указаны еще в тридцатых годах Н. С. Кураковым в его работах о триангуляции и о сингулярных звездах равновесных имических диаграмм и в трудах его сотрудников (1-4).

Состав многокомпонентных систем изображается геометрически при помощи  $n$ -мерных политопов.

В изученную нами семерную взаимную систему  $\text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Tl} \parallel \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$  входят следующие составляющие системы\*:

16 однокомпонентных систем типа AX

48 двойных систем типа AX — BX

32 тройные системы типа A  $\parallel$  X, Y, Z

36 тройных взаимных систем типа A, B  $\parallel$  X, Y

8 четверных систем типа A  $\parallel$  X, Y, Z, T

48 четверных взаимных систем типа A, B  $\parallel$  X, Y, Z

12 пятерных взаимных систем из 8 солей A, B  $\parallel$  X, Y, Z, T

16 пятерных взаимных систем из 9 солей A, B, C  $\parallel$  X, Y, Z

8 шестерных взаимных систем из 12 солей A, B, C  $\parallel$  X, Y, Z, T

Н а х о ж д е н и е с и н г у л я р н о й з в е з д ы . Сингулярная (равновесная) звезда определяется стабильными диагоналями тройных взаимных систем, стабильными диагональными треугольниками четверных взаимных систем, стабильными диагональными тетраэдрами пятерных взаимных систем и т. д. (2, 3, 4).

Практически удобно пользоваться таблицей индексов вершин политопов, примененных для геометрического изображения составов многокомпонентных систем; индексы вершин определяются числом стабильных диагоналей, проходящих через данную вершину политопа.

В табл. 1 приведены индексы вершин для взаимных систем из шести, восьми, девяти и двенадцати солей.

Диаграмма состава для четверной взаимной системы из 6 солей представлена собой призму (6, 8), которая рассекается двумя стабильными диагональными треугольниками, имеющими общее наиболее стабильное ребро (ось сингулярной звезды), на три стабильные ячейки — тетраэдры.

Ось сингулярной звезды определяется индексами 2—2 (здесь и в дальнейшем числа первой строки отделяются от чисел следующих строк при помощи тире); секущие треугольники: 1) 2—21; 2) 12—2.

\* A, B, C — катионы; X, Y, Z — анионы.

Диаграмма состава для пятерной взаимной системы из 8 солей является четырехмерной призмой 1-го рода (5), рассекаемой тремя диагональными тетраэдрами с общим ребром (ось сингулярной звезды) на четыре стабильные ячейки — пентатопы. Ось сингулярной звезды определяется индексами 3—3 секущие тетраэдры: 1) 3—321, 2) 123—3, 3) 32—23. Для пятерной взаимной

Таблица 1  
Индексы вершин взаимных систем

Катионы	Анионы					Катионы	Анионы												
	X	Y	Z	T	Σ		X	Y	Z	T	Σ								
Взаимная система из 6 солей A, B    X, Y, Z										Взаимная система из 9 солей A, B, C    X, Y, Z. Тип А									
A	0	1	2	—	3	A	0	2	4	—	6								
B	2	1	0	—	3	B	3	1	2	—	6								
Σ	2	2	2	—	6	C	3 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	0	—	6								
						Σ	6	6	6	—	18								
Взаимная система из 8 солей A, B    X, Y, Z, T										Взаимная система из 12 солей A, B, C    X, Y, Z, T; Тип 4C									
A	0	1	2	3	6	A	0	2	4	6	12								
B	3	2	1	0	6	B	3 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	3 <sup>d</sup>	12								
Σ	3	3	3	3	12	C	6	4	2	0	12								
						Σ	9	9	9	9	36								

пами. Три тетраэдра, являющиеся «базисными» для каждого цикла, имеют общее наиболее стабильное ребро. Стабильные элементы определяются следующими индексами: ребро 6—6; базисные тетраэдры: 1) 46—3<sup>a</sup>—6, 2) 6—3<sup>b</sup>3<sup>c</sup>—6, 3) 6—3<sup>c</sup>—46.

### Взаимная система из 16 солей Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>

Диаграмма состава семерной взаимной системы из 16 солей Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> представляют собой шестимерный политоп (4). Индексы вершин для этого политопа представлены в табл. 2. Сингулярная звезда содержит наиболее стабильный «базисный» тетраэдр 9—5—5—9 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaCl—RbNO<sub>3</sub>—TlBr (впервые указанный В. П. Радищевым), находящийся в центре куба и являющийся общим для шести пентатопов в центрах граней куба; 12 базисных пентатопов помещены в центре квадратных циклов; 30 гексатопов размещены на середине ребер; 20 гептатопов расположены в вершинах квадратов и двух отростках.

Аналогичные таблицы индексов, определяемых числом нестабильных диагоналей тройных взаимных систем, проходящих через вершины политопов, позволили найти неравновесный тетраэдр в системе из 16 солей. Он образован солями LiBr—Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—RbCl—NaNO<sub>3</sub>, которые активно реа-

ется. Диаграмма состава для пятерной взаимной системы из 9 солей диаграммой состава служит четырехмерная призма 2-го рода (2, 6, 7). Возможны пять типов разбиения призмы A, B, C, D, E (4). В таблице приведены индексы для типа A. При этом четырехмерная призма 2-го рода рассекается шестью тетраэдрами, из которых четыре имеют общее треугольно-основание — наиболее стабильный «базисный» треугольник, определяемый индексами 4—3—3<sup>b</sup>; секущие тетраэдры: 1) 24—3—3<sup>a</sup>, 2) 4—2—3<sup>a</sup>3<sup>b</sup>, 3) 24—3—3<sup>b</sup>, 4) 4—31—3<sup>b</sup>, 5) 4—32—3<sup>b</sup>, 6) 4—3—3<sup>a</sup>3<sup>t</sup> стабильные ячейки — 6 пентатопов

В шестерной взаимной системе из 12 солей диаграмма состава изображается пятимерной призмой 2-го рода (4). В таблице даны индексы для типа 4C\*; сингулярная звезда состоит из трех циклов, содержащих 10 стабильных ячеек — гексатопов, разделенных 12 секущими пентатопами.

Таблица 2

Катионы	Анионы				
	Br	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Σ
Li	0	3	6	9	18
Na	3	5	4	6	18
Rb	6	4	5	3	18
Tl	9	6	3	0	18
Σ	18	18	18	18	72

\* Известны два типа взаимных систем из 12 солей, имеющие разные наборы индексов

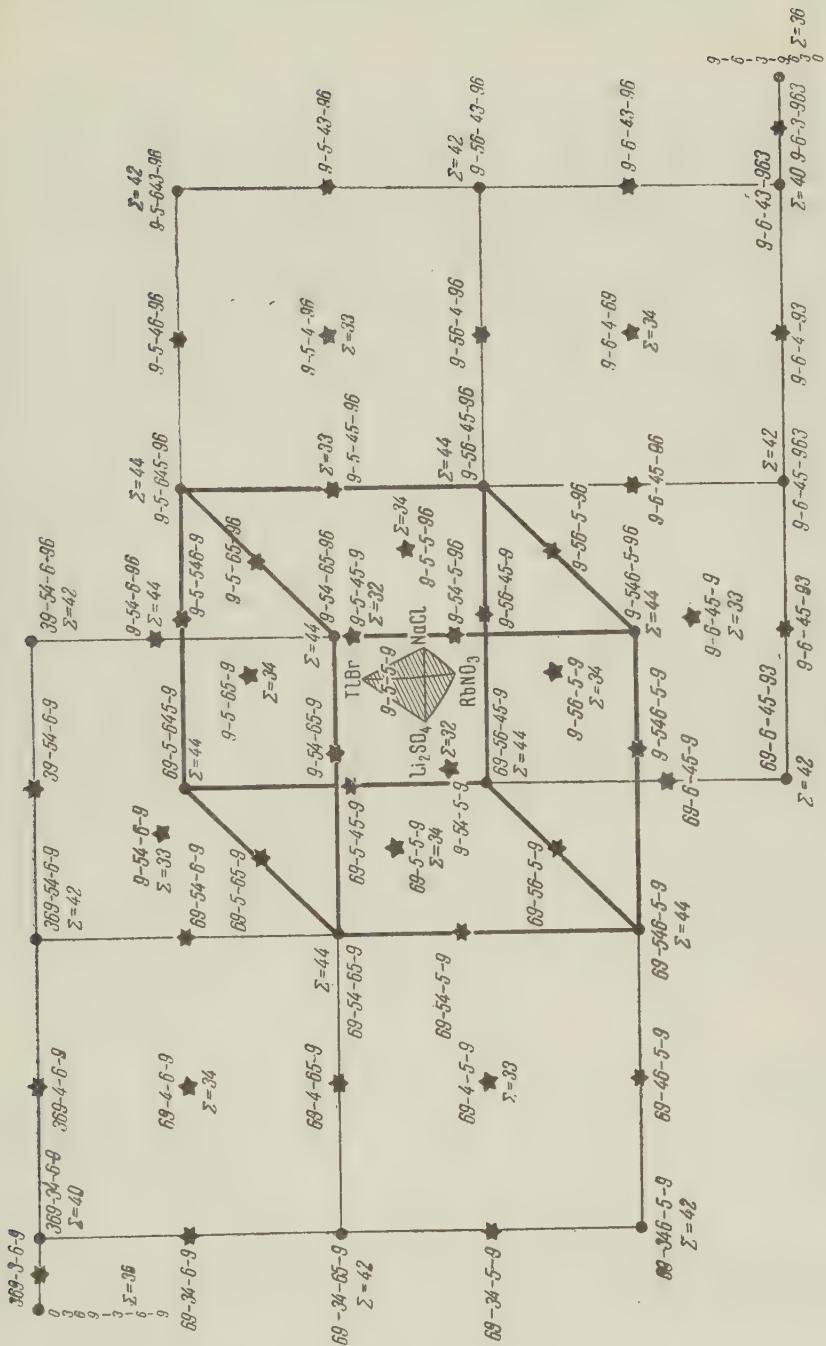
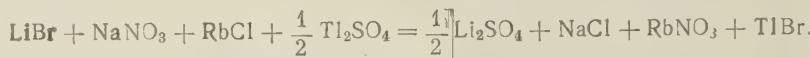


Рис. 1. Сингулярная звезда взаимной системы из 16 солей: Li, Na, Rb, Tl || Br, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>

гируют между собой, образуя в качестве продуктов реакции соли, лежащие в вершинах стабильного тетраэдра. Оба тетраэдра расположены в шестимерном пространстве диаграммы таким образом, что пересекаются друг с другом по конверсионной прямой, согласно уравнению:



На рис. 1 изображена сингулярная звезда системы из 16 солей. Обращаем внимание на наличие в ней двойной симметрии с центром симметрии

Индексы всех симметричных элементов диаграммы равны по абсолютным величинам и по суммам индексов обратных двойников: краевые гептатопы в отростках 0369—3—6—9 и 9—6—3—9630 и в вершинах куба, противоположных по диагонали 69—5—645—9 и 9—546—5—69, и т. д. Обнаруженная симметрия весьма облегчает построение сингулярной звезды.

На основании экспериментального определения плавкости системы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{RbNO}_3 \cdot \text{TlBr}$ , установлено, что взаимная система  $\text{Li} \parallel \text{Na, Rb, Tl} \parallel \text{Br, Cl, NO}_3, \text{SO}_4$  может быть отнесена к классу обратимо взаимных систем.

Поступило  
30 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, М., 1940.  
<sup>2</sup> В. П. Радищев, Изв. сект. физ.-хим. анал., 9, 203 и 219 (1936); 13, 85 (1940); 14, 153 (1941); 22, 33 (1953); ДАН, 21, 384, 389, 393 (1938). <sup>3</sup> А. Г. Бергман, ЖОХ, 5, 432 (1935). <sup>4</sup> А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская, Изв. АН СССР, ОМЕН, 133 (1936). <sup>5</sup> А. Т. Бергман, В. П. Радищев, Н. С. Домбровская, ДАН, 78, 811 (1951). <sup>6</sup> Н. С. Домбровская, Изв. сект. физ.-хим. анал., 17, 79 (1949); 18, 17 (1949); 19, 103 (1949); ДАН, 39, № 2, 57 (1943). <sup>7</sup> Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, Журн. неорг. хим., 1, 2052 (1956). <sup>8</sup> Н. П. Лужная, Тр. Инст. прикл. химии, № 23, 34 (1935).

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. К. КОЗМИНСКАЯ, Н. С. ФЕДОТОВ и В. А. ДОРОХОВ

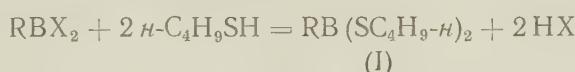
**ЭФИРЫ ТИОБОРОГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ  
И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 20 IV 1959)

Эфиры диалкилтиоборных кислот, полученные одним из нас и Ю. Н. Бубовым действием серы <sup>(1)</sup> или меркаптана <sup>(2)</sup> на бортириалкилы, оказались весьма реакционноспособными соединениями, применимыми для синтеза азнообразных органических соединений бора. В связи с этим представляет начительный интерес получение эфиров алкилтиоборных, арилтиоборных диарилтиоборных кислот и изучение их поведения по отношению к различным реагентам.

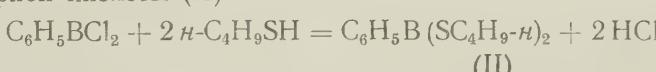
Из алифатических монозамещенных эфиров тиоборных кислот известны только диметиловый эфир метилтиоборной кислоты, полученный взаимодействием триметилтиобората и метилового эфира диметилтиоборной кислоты <sup>(3)</sup>, додециловый эфир  $\beta$ -хлорвинилтиоборной кислоты, синтезированный действием додецилмеркаптана на диметиловый эфир  $\beta$ -хлорвинилборной кислоты и октиловый эфир  $\beta$ -хлорвинилхлортиоборной кислоты, приготовленный действием октилмеркаптана на  $\beta$ -хлорвинилбордихлорид <sup>(4)</sup>. Из ароматических замещенных эфиров тиоборных кислот описан лишь  $n$ -амиловый эфир фенилтиоборной кислоты, полученный при взаимодействии фенилбордихлорида и  $n$ -амилмеркаптида натрия <sup>(5)</sup>.

Мы нашли, что  $n$ -бутиловые эфиры алкилтиоборных кислот <sup>(1)</sup> с хорошими выходами получаются при кипячении алкилбордихлоридов и алкилбордигидроксидов с  $n$ -бутилмеркаптаном

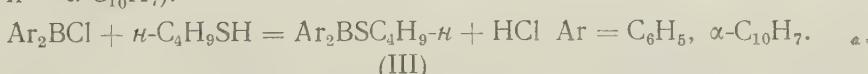


$R = n\text{-}C_3H_7, n\text{-}C_4H_9, \text{изо-}C_5H_{11}; X = Cl, Br.$

Тем же путем из фенилбордихлорида был получен  $n$ -бутиловый эфир фенилтиоборной кислоты (II)

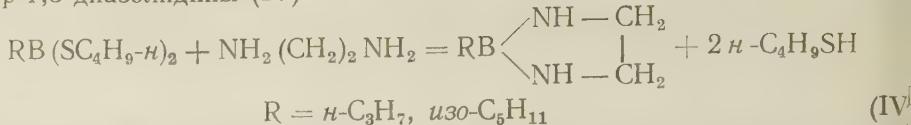


Аналогично реагируют с  $n$ -бутилмеркаптаном дифенилборхлорид и ди- $\alpha$ -нафтилборхлорид, образуя соответственно  $n$ -бутиловые эфиры дифенилтиоборной кислоты (III,  $Ar = C_6H_5$ ) и ди- $\alpha$ -нафтилтиоборной кислоты (III,  $Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7$ ).



Все полученные эфиры тиобороганических кислот обладают высокой реакционной способностью, позволяющей осуществлять переход от них к другим разнообразным классам органических соединений бора. При действии этилендиамина эфиры алкилтиоборных кислот гладко превращают-

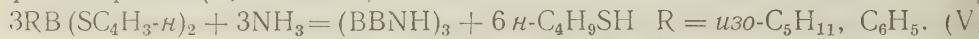
ся с выделением  $\eta$ -бутилмеркаптана в циклические соединения — 2 алкил-2-бор-1,3-диазолидины (IV)



Таким путем синтезированы 2-пропил-2-бор-1,3-диазолидин (IV,  $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ ) и 2-изоамил-2-бор-1,3-диазолидин (IV,  $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), представляющие собой жидкые вещества. Метильное производное 2-бордиазолидин (т. пл. 43°) было получено Губо и Цаппелем<sup>(6)</sup> нагреванием trimетилбора с этилендиамином при 440°.

Следует указать, что 2-изоамил-2-бордиазолидин получается также при действии этилендиамина на изоамилбордихлорид, однако таким образом нам не удалось получить  $\eta$ -пропильное производное 2-бордиазолидина.

При действии аммиака на холду эфиры алкил- и арилтиоборных кислот превращаются в соответствующие бор-триалкил- или бор-триарилборазолы (V). Из эфира изоамилтиоборной кислоты был получен бор-триизоамилборазол (V,  $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) с выходом 88%, синтезированный нами ранее действием аммиака на изоамилбордихлорид<sup>(7)</sup> с выходом 49%; из эфира фенилтиоборной кислоты при действии аммиака гладко образуется В-трифенилборазол (V,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

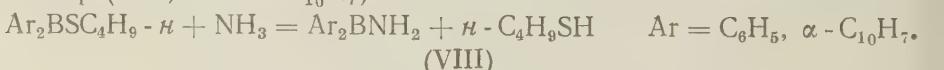


В одном направлении протекает реакция между эфиром фенилтиоборной кислоты и диэтиламином с образованием фенил-ди(диэтиламино)бора (VI) с 80% выходом, тогда как из фенилбордихлорида аминосоединение (VI) получается лишь с выходом 14%<sup>(8)</sup>.



$\eta$ -Бутиловый эфир дифенилтиоборной кислоты при действии  $\eta$ -бутиламина с 80% выходом превращается в дифенил-бутиламинобор (VII) ( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSC}_4\text{H}_9-\text{n} + \text{n-изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHC}_4\text{H}_9-\text{изо} + \text{n-C}_4\text{H}_9\text{SH}$  (VII))

Эфиры дифенилтиоборной и ди- $\alpha$ -нафтилитиоборной кислоты на холду реагируют с аммиаком, причем с очень хорошими выходами образуются соответственно дифениламинобор (VIII,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) или ди- $\alpha$ -нафтиламинобор (VIII,  $\text{Ar} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ )



### Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере азота.

Ди- $\eta$ -бутиловый эфир  $\eta$ -пропилтиоборной кислоты, (I),  $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ . К 20,5 г (0,096 моля)  $\eta$ -пропилбордиглобрида, полученного нами действием трехбромистого бора на ангидрид  $\eta$ -пропилтиоборной кислоты, прибавляли 23 г (0,25 моля)  $\eta$ -бутилмеркаптана. Наблюдалось разогревание реакционной смеси. По окончании прибавления  $\eta$ -бутилмеркаптана реакционная смесь кипятилась в течение 13 часов. После отгонки избытка  $\eta$ -бутилмеркаптана и перегонки остатка в вакууме получено 22,4 (90%) вещества с т. кип. 149—150° при 13 мм.  $d_4^{20} 0,9106$ ;  $n_D^{20} 1,4956$ .

Найдено %: С 56; 56, 83; 83; Н 10, 92; 10,80  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BS}_2$ . Вычислено %: С 56,88; Н 10,85

Ди- $\eta$ -бутиловый эфир  $\eta$ -бутилтиоборной кислоты (I),  $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ . Из 21,7 г (0,095 моля)  $\eta$ -бутилбордиглобрида, полученного нами действием трехбромистого бора на ангидрид  $\eta$ -бутилтиоборной кислоты и 25 г (0,28 моля)  $\eta$ -бутилмеркаптана аналогичным путем при кипячении реакционной смеси в течение 15 часов было получено 20,7 г (88,5%) ди- $\eta$ -бутилмеркаптана.

илового эфира *n*-бутилтиоборной кислоты с т. кип. 148—150° при 7 мм. 1,9045,  $n_D^{20}$  1,4936.

Найдено %: С 58,38; 58,71; Н 11,02; 11,09  
 $C_{12}H_{27}BS_2$ . Вычислено %: С 58,54; Н 11,05

Ди-*n*-бутиловый эфир изоамилтиоборной кислоты, (I), R = *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. При кипячении в течение 13 часов 22,5 г (0,147 моля) изоамилбордихлорида (7) и 38 г (0,42 моля) *n*-бутилмеркаптана получено 35 г (80%) вещества с т. кип. 153,5—154° при 6 мм.  $d_4^{20}$  0,8988,  $n_D^{20}$  1,4871.

Найдено %: С 60,13; 60,20; Н 11,27; 11,24  
 $C_{13}H_{29}BS_2$ . Вычислено %: С 59,98; Н 11,23

Ди-*n*-бутиловый эфир фенилтиоборной кислоты, (II). Смесь 28,3 г (0,178 моля) фенилбордихлорида и 33 г (0,369 моля) фенилмеркаптана кипятилась в течение 7 часов. Непрореагировавший фенилмеркаптан отгонялся и остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 25,1 г (53%) ди-*n*-бутилового эфира фенилтиоборной кислоты с т. кип. 137,5—138,5° при 1,5 мм.  $d_4^{20}$  0,9865,  $n_D^{20}$  1,5464.

Найдено %: С 62,18; Н 8,89; В 4,42  
 $C_{14}H_{23}BS_2$ . Вычислено %: С 63,15; Н 8,74; В 4,06

Ди-*n*-бутиловый эфир дифенилтиоборной кислоты, (III), Ag = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Смесь 10 г (0,05 моля) дифенилбордихлорида (11) и 4,5 г (0,05 моля) *n*-бутилмеркаптана нагревалась при 100—120° в течение 3 часов. При перегонке получено 8,4 г (69%) *n*-бутилового эфира дифенилтиоборной кислоты с т. кип. 178—180° при 7 мм,  $d_4^{20}$  1,001,  $n_D^{20}$  1,5871.

Найдено %: С 74,48; 74,58; Н 7,74; 7,66; В 4,35; 4,20; S 12,41; 12,57  
 $C_{16}H_{19}BS$ . Вычислено %: С 75,59; Н 7,53; В 4,25; S 12,61

Ди-*n*-бутиловый эфир ди- $\alpha$ -нафтилтиоборной кислоты, (IV), Ag =  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. К 21,6 г (0,07 моля) ди- $\alpha$ -нафтилбордихлорида (11), растворенным в 15 мл бензола, прибавлялось 6,5 г (0,07 моля) *n*-бутилмеркаптана. Реакция протекала при комнатной температуре. По истечении часа раствор нагревался до кипения 1 час. В результате фракционированной перегонки получено 20,3 г (80%) *n*-бутилового эфира ди- $\alpha$ -нафтилтиоборной кислоты с т. кип. 245—247° при 2 мм в виде светло-желтого вязкого масла.

Найдено %: С 81,56; 81,59; Н 6,62; 6,63; В 3,37; S 8,17  
 $C_{24}H_{23}BS$ . Вычислено %: С 81,35; Н 6,54; В 3,05; S 9,05

2-изоамил-2-бор-1,3-диазолидин, (IV), R = *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. К охлажденному льдом дибутиловому эфиру изоамилтиоборной кислоты 1,6 г (0,044 моля) прибавлялись 2,68 г (0,044 моля) этилендиамина, причем блюдалось разогревание. Затем реакционная смесь нагревалась 2 часа обратным холодильником (температура бани 150°). После отгонки бутилмеркаптана (7,2 г, или 90%) остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,5 г (85,5%) 2-изоамил-2-бор-1,3-диазолидина в виде бесцветной вязкой жидкости с т. кип. 80—81° при 12 мм.  $d_4^{20}$  0,9165,  $n_D^{20}$  1,4872.

Найдено %: С 60,07; 60,30; Н 12,49; 12,40; В 8,04; 8,04  
 $C_7H_{17}BN_2$ . Вычислено %: С 60,03; Н 12,24; В 7,72

од. вес: найдено 146; вычислено 140.

2) 14 г (0,09 моля) изоамилтиоборного эфира при охлаждении растворены 60 мл эфира и к раствору при —25° прибавлено 11 г (0,18 моля) этилендиамина в 20 мл эфира. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 часов, затем осадок солянокислой соли этилендиамина отфильтровывался и экстрагировался кипящим эфиром. После отгонки растворителя остаток перегонялся. Получено 9,9 (77,4%) 2-изоамил-2-бор-1,3-диазолидина с т. кип. 80—81° при 12 мм.

2-*n*-пропил-2-бор-1,3-диазолидин, (IV),  $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ . Смесь 14, (0,064 моля) дибутилового эфира *n*-пропилтиоборной кислоты и 3,85 (0,064 моля) этилендиамина нагревалась при 140—150° в течение 2 часов. Получено 6 г (83,6%) 2-*n*-пропил-2-бор-1,3-диазолидина с т. кип. 67— при 25 мм.  $d_4^{20}$  0,9406,  $n_D^{20}$  1,4941.

Найдено %: С 53,43; 53,83; Н 11,86; 11,84; В 9,59; 9,41  
 $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_2$ . Вычислено %: С 53,62; Н 11,69; В 9,66

В-триизоамилборазол, (V),  $R = i\text{-C}_5\text{H}_11$ . В дибутиловом эфире изоамилтиоборной кислоты (10,3 г) при комнатной температуре в течение 40 минут пропускался ток сухого аммиака. Наблюдалось разогревание реакционной смеси до 40—50°. После отгонки в вакууме бутилмеркаптана (6 г, 84,5%) и перегонки остатка было получено 3,35 г В-триизоамилборазола (7) (87,7%) с т. кип. 114—115,5° при 0,1 мм.

В-трифенилборазол, (V),  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ . В растворе 4,2 г *n*-бутилового эфира фенилтиоборной кислоты в 6 мл бензола пропускался ток аммиака в течение 15 мин. Бензол и бутилмеркаптан отгонялись в вакууме, кристаллический остаток промывался изопентаном. Получено 1,5 г (95%) трифенилборазола, который после кристаллизации из смеси бензола и изопентана имел т. пл. 178—180° (в запаянном капилляре) (8).

Фенил-ди(диэтиламино)бор, (VI). Смесь 9,9 г (0,037 моля) ди-*n*-бутилового эфира фенилтиоборной кислоты и 6,1 г (0,084 моля) диэтиламина нагревалась при 90—95° в течение 5 часов. Непрореагировавший диэтиламин и образовавшийся бутилмеркаптан отгонялись в слабом вакууме и остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 6,9 (80%) фенил-ди(диэтиламино)бора с т. кип. 113—117° при 2,5 мм. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 115,5—116,5° при 2,5 мм.  $d_4^{20}$  0,9406,  $n_D^{20}$  1,5183.

Дифенилизобутиламинобор, (VII). Смесь 6,9 г (0,027 моля) *n*-бутилового эфира дифенилтиоборной кислоты и 2 г (0,027 моля) изобутиламина нагревалась до кипения в течение часа. При перегонке получено 5,25 г (80,7%) дифенилизобутиламинобора с т. кип. 161—163° при 8 мм,  $n_D^{20}$  1,56.

Дифениламинобор, (VIII),  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ . В бензольный раствор 3,3 г *n*-бутилового эфира дифенилтиоборной кислоты в течение 1 часа пропускался ток сухого аммиака при комнатной температуре. Наблюдалось слабое разогревание и выпадение бесцветного кристаллического осадка. Получено 2 г (85,4%) дифениламинобора с т. пл. 141—142° (запаянном капилляре).

Найдено %: С 79,45; 79,36; Н 6,66; 6,61; В 5,95; 5,79; Н 7,61; 7,52  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BN}$ . Вычислено %: С 79,60; Н 6,68; В 5,97; Н 7,73

Мол. вес: найдено 187, 185,7; вычислено 181.

Ди-*α*-нафтиламинобор, (VII),  $\text{Ar} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ . В бензольный раствор 1,8 г *n*-бутилового эфира ди-*α*-нафтилтиоборной кислоты в течение 30 мин. пропускался ток аммиака. Наблюдалось слабое разогревание. С реакционной массы отгонялась часть бензола и прибавлялся изопентан. Получено 1 г (70%) ди-*α*-нафтиламинобора с т. пл. 113—114°.

Найдено %: В 3,55; 3,99; Н 4,97; 4,96  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BN}$ . Вычислено %: В 3,84; Н 4,96

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Поступило  
 18 IV 1959

- 1 Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, стр. 17.
- 2 Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН, 126, № 1 (1959).
- 3 А. Вигг, F. Graverg, J. Am. Chem. Soc., 78, 1723 (1956). 4 W. Sazierg, P. Salberg, U. S. Pat. 2 402 591, Chem. Abstr., 40, 5769 (1946). 5 D. Nielsen, W. M. Ewen, C. Vanderwerf, Chem. and Ind., 1957, p. 1069. 6 J. Goubeau, A. Zappel, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., 279, 38 (1955). 7 Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, ДАН, 121, 656 (1958). 8 Б. М. Михайлов, П. М. Арнович, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, стр. 1123. 9 Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, стр. 1125.

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Б. БЕЛЯВСКИЙ

**ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ  
УГЛЕРОДОМ, ХЛОРОФОРМОМ И ЭТИЛТРИХЛОРАЦЕТАТОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА**

Как было найдено одним из авторов данной статьи и А. Н. Несмеяновым и Ц. Чуковской, пентакарбонил железа является инициатором реакции соединения силенов к олефинам<sup>(1)</sup>. Исходя из предположения о гомотическом характере этой реакции, нам казалось интересным исследовать возможность применения пентакарбонила железа в качестве инициатора реакции этилена с полихлоруглеводородами и некоторыми их производными. Оказалось, что в присутствии пентакарбонила железа при температуре 100—130° и давлении 150—200 атм. этилен гладко вступает в реакцию теломеризации с четыреххлористым углеродом и хлороформом с образованием  $\alpha,\alpha,\alpha$ ,  $\omega$ -тетрахлоралканов в первом случае и  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трихлоралканов — во втором. Наблюдена близость величины конверсии полихлоралканов, а также соотношения выходов отдельных теломергомологов для разных, проведенных в сравнимых условиях, но с применением пентакарбонила железа или перекиси бензоила в качестве инициаторов реакции.

В одном из патентов упомянута реакция теломеризации этилена с этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты, проведенная в присутствии перекиси бензоила. При этом из смеси продуктов реакции были выделены соединения строения  $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , для которых  $n = 1$  и 2. Однако сведений об условиях реакции, конверсии трихлорацетата и соотношения выходов отдельных теломеров не приводится. В присутствии пентакарбонила железа реакция теломеризации этилена с этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты течет гладко и может быть рекомендована как промышленный метод получения  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трихлоркарбоновых кислот, содержащих четное число атомов углерода в молекуле.

Проведение реакции между этиленом и некоторыми другими соединениями, содержащими трихлорметильную или дихлорметильную группу, также подвижный атом водорода, в изученных условиях положительного результата не дало.

**Экспериментальная часть**

Теломеризация этилена и четыреххлористого углерода. В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 6 л было загружено 236 г четыреххлористого углерода, 0,5 мл пентакарбонила железа и был введен этилен до давления 80 атм. Смесь нагревалась 95—100° и при этой температуре проходила реакция, конец которой можно наблюдать по прекращению спада давления. Реакционная смесь нагревалась при указанной температуре еще четыре часа.

После отгонки от смеси продуктов реакции непрореагировавшего четыреххлористого углерода и фракционирования остатка получены следующие акции:

I 58—62° при 22 мм 8 г; II 89—99° при 15 мм 60 г; III 75—106° при 4 мм 46 г; IV 120—126° при 3 мм 15 г; остаток 23 г.

После вторичной перегонки из фракций II, III, IV выделено соответственно \*

1,1,1,5-тетрахлорпентана 53 г,  $n_D^{20}$  1,4870,  $d_4^{20}$  1,3494;  $MR_{\text{найд.}}$  44,5  
 $MR_{\text{вычисл.}}$  44,75; 1,1,1,7-тетрахлоргептана 36 г,  $n_D^{20}$  1,4840,  $d_4^{20}$  1,259  
 $MR_{\text{найд.}}$  54,05;  $MR_{\text{вычисл.}}$  53,89; 1,1,1,9-тетрахлорнонана 11 г,  $n_D^{20}$  1,482  
 $d_4^{20}$  1,1981;  $MR_{\text{найд.}}$  63,36;  $MR_{\text{вычисл.}}$  63,03.

Константы выделенных соединений совпадают с описанными для  $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов.

Теломеризация этилена с хлороформом. Опыт проводился аналогично предыдущему. В автоклав было загружено 220 г хлороформа, 0,5 мл пентакарбонила железа и введен этилен до давления 50 атм. Реакция протекала при температуре 130—140°. Продукты реакции из двух опытов, проведенных в аналогичных условиях, объединены. После отгонки непрореагировавшего хлороформа получены следующие фракции:

I 40—80° при 68 мм 17 г; II 75—86° при 67 мм 32 г; III 76—100° при 9 мм 30 г; IV 52—81° при 2 мм 27 г. Остаток 56 г.

После вторичной перегонки на колонке из фракций II, III, IV выделены соответственно \*

1,1,1-трихлорпентан,  $n_D^{20}$  1,4540,  $d_4^{20}$  1,1871;  $MR_{\text{найд.}}$  40,03;  $MR_{\text{вычисл.}}$  39,89; 1,1,1-трихлоргептан,  $n_D^{20}$  1,4565,  $d_4^{20}$  1,122;  $MR_{\text{найд.}}$  49,35;  $MR_{\text{вычисл.}}$  49,12; 1,1,1-трихлорнонан,  $n_D^{20}$  1,4580,  $d_4^{20}$  1,079;  $MR_{\text{найд.}}$  58,55;  $MR_{\text{вычисл.}}$  58,32.

Константы выделенных соединений совпадают с описанными для 1,1,1-трихлоралканов. Строение полученных трихлоралканов подтверждено на примере трихлоргептана, гидролиз которого концентрированной сенной кислотой привел к получению энантовой кислоты с хорошим выходом.

Теломеризация этилена с этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты. Опыт проводился аналогично предыдущему. В автоклав было загружено 125 г этилового эфира трихлоруксусной кислоты, 0,5 мл пентакарбонила железа и введен этилен до давления 70 атм. Реакция протекает при температуре 130—135°. После отгонки исходного эфира получены следующие фракции:

I 45—70° при 8 мм 35 г; II 70—93° при 8 мм 37 г; III 90—115° при 4 мм 44 г; IV 117—130° при 3 мм 10 г. Остаток 61 г.

После вторичной перегонки получено: 34 г этилового эфира  $\alpha, \gamma$ -трихлормасляной кислоты, т. кип. 86—87° при 7,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4660,  $d_4^{20}$  1,3068;  $MR_{\text{найд.}}$  46,52;  $MR_{\text{вычисл.}}$  46,16; литературные данные (2,3); 42 г этилового эфира  $\alpha, \alpha, \omega$ -трихлоркапроновой кислоты, т. кип. 94—96° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4660,  $d_4^{20}$  1,2465;  $MR_{\text{найд.}}$  55,61;  $MR_{\text{вычисл.}}$  55,40; литературные данные (2,3); 6 г этилового эфира  $\alpha, \alpha, \omega$ -трихлоркаприловой кислоты, т. кип. 111—112° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{20}$  1,1849;  $MR_{\text{найд.}}$  65,13;  $MR_{\text{вычисл.}}$  64,63; литературные данные (2,3).

Институт элементоорганических соединений

Поступило  
2 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, ДАН 127, № 2 (1959). <sup>2</sup> Ам. пат. 2485100. Chem. Abstr., 44, 7346 (1950).

\* Первая фракция повторной перегонке не подвергалась.

ХИМИЯ

Я. Т. ЭЙДУС и Б. К. НЕФЕДОВ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ИЗОБУТИЛЕН-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 IV 1959)

Ранее нами было показано (1), что при температуре 190° и атмосферном давлении в присутствии катализатора гидроконденсации окиси углерода изолефинами (Со-глина) изобутилен, в отличие от *n*-бутиленов, полимеризуется, но в весьма малой степени: выход жидкого полимеризата составлял 5% на пропущенный олефин. Одновременно было отмечено, что добавка изобутилену водорода вызывает резкое повышение выхода жидкого полимеризата; уже при добавке 0,2% водорода выход полимеризата увеличивается вдвое. Максимальный выход последнего от пропущенного изобутилена был получен из эквимолекулярной изобутилен-водородной смеси и составил 18% при начальной активности катализатора и 12% после 15 часов его работы.

Указанное действие водорода не наблюдалось при полимеризации изобутилена в присутствии глины — носителя катализатора, которая в этой реакции была более активна, чем катализатор Со-глина.

В настоящей работе ставилось целью исследование влияния концентрации водорода на процесс полимеризации и гидрополимеризации изобутилена как количественно, так и качественно, т. е. выяснить, меняется ли направление реакции с образованием продуктов, отличающихся не только повышенностью, но и строением углеродного скелета. Для этой цели изучались продукты, полученные в тех же условиях из изобутилен-водородных смесей, различавшихся соотношением компонентов.

**Экспериментальная часть**

Методика проведения опытов и применявшаяся аппаратура не отличались от описанных ранее (2). Исходный изобутилен получался дегидратацией изобутилового спирта (т. кип. 107—108°;  $d_4^{20}$  0,8019;  $n_D^{20}$  1,3957) над окисью цинния и двукратно сжижался при откачке в вакууме неконденсированного остатка. Применялся электролитический водород. Все опыты проводились при атмосферном давлении, температуре 190° и объемной скорости ходного газа 100 час<sup>-1</sup>. Реакционная стеклянная трубка имела диаметр 3 мм. В ней помещалось 30 см<sup>3</sup> осажденного катализатора Со-глина (1:2) (3), установленного водородом при 450° в течение 5 час.

В длительных опытах были получены катализаты из трех изобутилен-водородных смесей: 1) изобутилен + 0,3% водорода, 2) 75% изобутилена + 25% водорода и 3) 50% изобутилена + 50% водорода. Для каждой смеси были взяты отдельные порции катализатора, которые через каждые 20 час. регенерировались водородом при 450° в течение 5 час. Полученные катализаты после сушки и освобождения от газа (изобутилен и изобутил) разгонялись на колонке с насадкой из медных треугольных витков с эффективностью 40 т. т. непосредственно или же после полного гидрирования при комнатной температуре в присутствии Pt на угле с добавкой PtCl<sub>6</sub> (4).

Катализат из смеси изобутилена + 0,3% водород  
Выход жидкого полимеризата составлял 10,1% и 6,3% от пропущенного  
изобутилена на свежей поверхности и соответственно после 15 час. работы  
катализатора.

Полимеризат ( $d_4^{20}$  0,7054;  $n_D^{20}$  1,4088) в количестве 42 мл разогревали на колонке. Полученные фракции и их константы приведены в табл. 1. Кривая разгонки дана на рис. 1, I. Как видно из этих данных, катализат содержал 55% 2,4,4-триметилпентена-1 (фракция 2, литературные данные<sup>(5)</sup>: т. кип. 101,36°,  $n_D^{20}$  1,4086,  $d_4^{20}$  0,7150), ~10% 2,4,4-триметилпентена-2 (фракция 3; литературные данные<sup>(5)</sup>: т. кип. 104,85°,  $n_D^{20}$  1,4160,  $d_4^{20}$  0,7212) и 10% триизобутиленов (фракция 5), по-видимому, если судить по константам, 4,4-диметил-2-неопентилпентена-1 (т. кип. 177,7—178°;  $n_D^{20}$  1,4297,  $d_4^{20}$  0,7599)<sup>(5)</sup> и 2,4,4,7-тетраметилоктена (т. кип. 181°,  $n_D^{20}$  1,4375,  $d_4^{20}$  0,7685). Таким образом, катализат содержит более 75% диизобутиленов и триизобутиленов и по составу весьма близок к полученному нами ранее<sup>(1)</sup> продукту ионной полимеризации изобутилена на одной глине, содержавшему 80% ди- и триизобутиленов.

Таблица 1

Фракции, полученные из гидрополимеризата газовых смесей

№ фракции	Пределы кипения, °С	Выход на исходный полимеризат, об. %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Углеводороды
Смесь изо- $C_4H_8$ + 3% $H_2$					
1	96—100,5	5,0	0,6932	1,4024	$C_7H_{14}$ , $C_7H_{16}$
2	100,5—102	55,0	0,7142	1,4110	2,4,4-Триметилпентен-1
3	102—105	9,5	0,7208	1,4135	2,4,4-Триметилпентен-2
4	108—178	16,2	0,7362	1,4210	
5	178—183	10,0	0,7672	1,4356	
6	остаток >183	1,9	—	1,4440	Триизобутилены
Смесь 75% изо- $C_4H_8$ + 25% $H_2$ (гидрогенизат)					
1	24,5—26	0,6	—	—	2-Метилбутан
2	26—28	4,2	0,6205	1,3540	
3	52—64	3,8	0,6546	1,3731	2-Метилпентан
4	74,5—90	3,2	—	1,3830	$C_7H_{16}$
5	90—99	5,3	—	1,3895	$C_7H_{16}$
6	99—99,5	58,9	0,6922	1,3915	2,2,4-Триметилпентан
7	101—112,5	4,3	—	1,3959	$C_8H_{18}$
8	112,5—135	5,7	0,7124	1,4020	$C_8H_{18}$ , $C_9H_{20}$
9	135—151	1,1	—	1,4080	$C_9H_{22}$
10	155—177	3,2	—	1,4190	
11	177—178	1,7	—	1,4250	
12	178—188	3,0	0,7584	1,4258	$C_{12}H$
13	188—195	4,4	—	1,4290	
Остаток	>195	0,5	—	1,4438	
Смесь 50% изо- $C_4H_8$ + 50% $H_2$ (гидрогенизат)					
1	27—30	20,0	0,6202	1,3540	2-Метилбутан
2	30—59	5,7	0,6471	1,3650	
3	60—61	29,8	0,6528	1,3710	2-Метилпентан
4	63,5—99	17,1	0,6802	1,3820	$C_7H_{16}$
5	99—126	18,2	0,7062	1,3978	$C_8H_{18}$
6	>126	7,2	—	1,4075	
	потери	9,0			

Катализат из смеси 75% изобутилена и 25% водород  
Выход жидкого гидрополимеризата составлял 13,6% и 6,7% от пропущенного

Таблица 2

фракции, полученные из гидрополимеризата газовой смеси 50% изо- $C_4H_8$  + 50%  $H_2$ 

Фракции	Пределы кипения, $^{\circ}C$	Выход на исходный гидрополимеризат, об. %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Бромное число	Содержание непредельных, об. %	$C_n$
	20—41	29,6	0,6161	1,3591	39,0	17,5	$C_5$
	41—72	25,0	0,6538	1,3750	41,8	22,3	$C_6$
	72—99	15,7	0,6831	1,3900	35,9	22,4	$C_7$
	99—125	13,2	0,7079	1,4015	51,7	24,3	$C_8$
	Остаток $>125$	4,9	—	1,4100	120,5	—	—
	Потери	11,6					

го изобутилена на свежей поверхности и соответственно после 15 часов работы катализатора.

Гидрополимеризат ( $d_4^{20}$  0,7041,  $n_D^{20}$  1,4083, бромное число 111,3, содержание непредельных углеводородов 78%) после полного гидрирования дал  $d_4^{20}$  0,6909,  $n_D^{20}$  1,3979, бромное число 0,0. Гидрогенизат в количестве 10 мл разогнан на колонке. Полученные фракции и их константы приведены в табл. 1. Фракции с выходом менее 0,3% не приводятся. Кривая разгонки приведена на рис. 1, 2. Из этих данных видно, что почти 60% гидрогенизата составляет гидродимер изобутилена-2, 2,4-триметилпентан (фракция 6, литературные данные (5), т. кип. 99,24°,  $n_D^{20}$  1,3915,  $d_4^{20}$  0,6919) и около 5% — гидротримеры (фракции 11 и 12). Третье плато на кривой 2 (т. кип. 177—179°) соответствует углеводороду 2,2,4,6,6-пентемилгептану, отвечающему олефину 4,4-диметил-2-неопентилпентену-1, упомянутому выше. Таким образом, можно считать, что в исходном полимеризате ди- и тримеров изобутилена содержалось около 65%. Это уменьшение выхода полимеров, кратных исходному изобутилену, по сравнению с предыдущим полимеризатом (из смеси изобутилен + 0,3% водорода) компенсируется, однако, нижекипящими продуктами  $C_5$ — $C_7$ , выход которых составляет 17% от взятого гидрогенизата. Интересно отметить, что среди этих углеводородов особенно выделяются метилалканы: 2-метилбутан (фракции 1 и 2, первое плато на рис. 1, 2; литературные данные (5): т. кип. 27,85°,  $n_D^{20}$  1,3537,  $d_4^{20}$  0,6197), 2- и 3-метилпентаны (фракция 3, задержка на кривой; литературные данные 2-метилпентана: т. кип. 60,27°,  $n_D^{20}$  1,3715,  $d_4^{20}$  0,6532; для 3-метилпентана: т. кип. 63,28°,  $n_D^{20}$  1,3765,  $d_4^{20}$  0,6643). Фракция 8, по-видимому, отвечает в основном метилгептанам, кипящим в пределах 117—118°; в этом интервале имеется задержка на кривой разгонки.

Таким образом, добавка 25% водорода к изобутилену приводит к образованию наряда с полимерами и гидрополимерами, кратными изобутилену, также промежуточных углеводородов, главным образом монометилалканов и алканов.

Катализат из смеси 50% изобутилена и 50% водорода. Выход жидкого гидрополимеризата составлял 18 и 12% от пропущенного изобутилена на свежей поверхности и соответственно после 15 часов работы катализатора. Гидрополимеризат ( $d_4^{20}$  0,6432,  $n_D^{20}$  1,3870) в количестве 35 мл был перегнан на колонке. Полученные фракции и их константы приведены в табл. 2. Часть гидрополимеризата была полностью разогидрирована и гидрогенизирована ( $d_4^{20}$  0,6389,  $n_D^{20}$  1,3752) разогнан в количестве 28 мл на колонке. Полученные фракции и их константы приведены в табл. 1, а кривая разгонки на рис. 1, 3. Из данных табл. 2 видно, что получаемый гидрополимеризат является довольно высокогидрированным продуктом, содержащим более чем на  $3/4$  предельных углеводородов.

Из данных табл. 1 и рис. 1, 3 можно сделать вывод, что в гидрополимеризате не содержится ни диизобутиленов, ни триизобутиленов, ни гидроров. Два больших плато на кривой 3 соответствуют 2-метилбутану и 2-метилпентану, составляющим соответственно 20 и 30% гидрополимеризата (фракции 1 и 3). Наряду с этим в последнем содержится 17% углеводородов  $C_8H_{16}$  и 18% углеводородов  $C_8H_{18}$ , которые, как можно судить по константам, являются малоразветвленными.

Изложенные результаты показывают, что при  $190^\circ$  атмосферном давлении над катализатором Со-глина направление полимеризации и гидрополи-

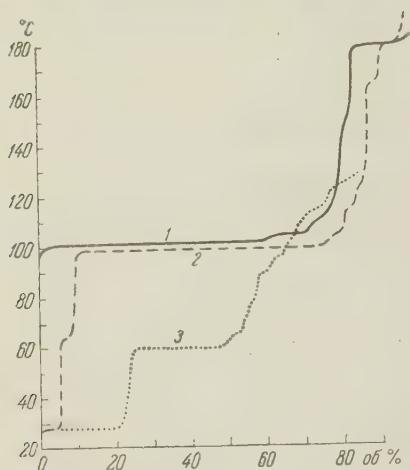


Рис. 1. Кривые разгонок полимеризатов из газовых смесей состава: 1 — изо- $C_4H_8$  + 0,3%  $H_2$ ; 2 — 75% изо- $C_4H_8$  + 25%  $H_2$ ; 3 — 50% изо- $C_4H_8$  + 25%  $H_2$

характер и обусловлена наличием водорода в смеси. Как можно судить по характеру исходного и конечного продуктов реакции, не является полимеризацией или гидрополимеризацией в узком смысле слова, поскольку не образуются ди- и триизобутилены и их гидроры, и на различных ее стадиях важное значение приобретают процессы деструктивной гидрогенизации. Поэтому эту реакцию, наблюдавшую впервые при столбах низких давлений и температуре, можно было обозначить как деструктивную гидрополимеризацию изобутилена под действием водорода. Механизм этой реакции является объектом наших дальнейших исследований.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
20 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. Т. Эйдус, Б. К. Нифедов ДАН, 124, 111 (1959). <sup>2</sup> Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 110 (1949).  
<sup>3</sup> Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов. Исследование катализитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, стр. 63, 1955. <sup>4</sup> Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт, О. Д. Стерлигов. ДАН, 71, 477 (1950). <sup>5</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидкокипящих топлив и масел, Изд. 2, М.—Л., 1953.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. К. БОРЕСКОВ и А. О. ВАСИЛЕВИЧ

**МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ  
ВОДОРОДЕ НА ПЛАТИНОВЫХ ПЛЕНКАХ**

В ряде работ, посвященных изотопному обмену в молекулярном водороде на твердых катализаторах, обсуждается вероятность двух механизмов: десорбционно-десорбционного (Бонгофер — Фаркаш) и цепного (Райдил — Лий).

Согласно первому механизму реакция обмена



существляется благодаря адсорбции молекул водорода с диссоциацией на атомы и перераспределению атомов при десорбции. Согласно цепному механизму, обмен осуществляется в результате взаимодействия молекул водорода с атомами, адсорбированными на поверхности катализатора.

С целью выяснения возможности второго механизма мы предприняли настоящей работе прямое измерение скорости изотопного обмена хемосорбированного на поверхности платины водорода с молекулярным для сопоставления со скоростью изотопного обмена в молекулярном водороде. Подобное исследование с помощью дейтерия проводил Или (1) — с вольфрамом, Шуит и сотр. (2) — с никелем и А. Фаркаш и Л. Фаркаш (3) — с никелем, палладием и платиной. Для W и Ni скорости обмена хемосорбированного водорода оказались того же порядка, что и скорость пара-ортопропропионания и изотопного обмена в молекулярном водороде. В случае Pd и Pt они оказались меньше.

Для увеличения точности измерения скорости обмена мы использовали радиоактивный изотоп водорода. Это позволило определить изменение скорости обмена водорода, адсорбированного на различных частях поверхности и оценить характер неоднородности поверхности платины в отношении величины энергии активации этого процесса в соответствии с методом, развитым в работах Н. П. Кейер (4), С. З. Рогинского (5) и П. Эйшенс (6).

Измерения проведены в установке, изображенной на рис. 1. Платиновая пленка готовилась распылением в вакууме платиновой проволоки. Поверхность полученной пленки измерялась по адсорбции криптона и водорода при температуре жидкого азота. Было найдено, что число сорбируемых атомов водорода близко к числу атомов платины на поверхности. Для исследования обмена на поверхность платиновой пленки наносился тритий в количестве, превышающем практически полному заполнению, после чего в реакционный объем вводился протий при давлении около 0,1 мм ртутi и измерялось нарастание радиоактивности газа с помощью счетчиков внутреннего наполнения, в которые периодически отбирались небольшие порции газа. На той же пленке и в тех же условиях проводились измерения скорости изотопного обмена между молекулярными протием и дейтерием. Скорость обмена вычислялась из изменений теплопроводности, определяемых с помощью ламп платиновыми нитями.

На рис. 2 представлены результаты измерения скорости обмена хемосорбированного трития с молекулярным водородом при  $90^{\circ}\text{K}$ . Скорость обмена быстро снижается с увеличением глубины обмена. При  $162^{\circ}\text{K}$  обмен протекает неизмеримо быстро.

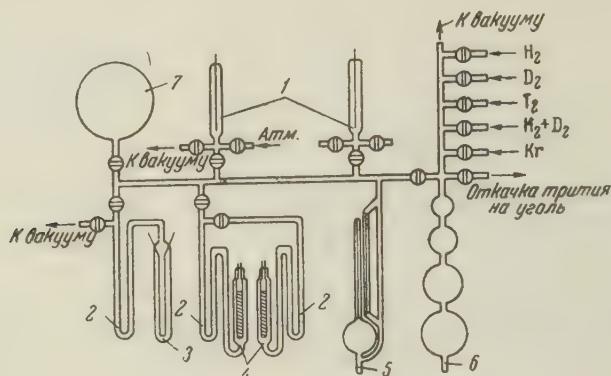


Рис. 1. Схема установки: 1 — камеры для анализа трития; 2 — ловушки, охлаждаемые жидким азотом; 3 — реакционный сосуд; 4 — лампы для анализа дейтерия; 5 — манометр Макледа; 6 — бюретка; 7 — резервный объем

На рис. 3 представлены результаты измерения скорости обмена между молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  на той же пленке при  $78$  и  $90^{\circ}\text{K}$ . Порядок реакции по отношению к давлению водорода равен  $0,5$ . Энергия активации около  $1200$  кал/моль. Удельная катализическая активность платиновой пленки близка к активности других платиновых катализаторов, исследовавшихся ранее (7).

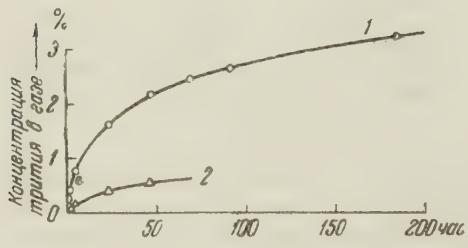


Рис. 2. Скорость обмена хемосорбированного трития с молекулярным водородом при температуре  $90^{\circ}\text{K}$ . 1 — скорость обмена после посадки трития, 2 — скорость обмена на той же пленке после замены газа на чистый протий

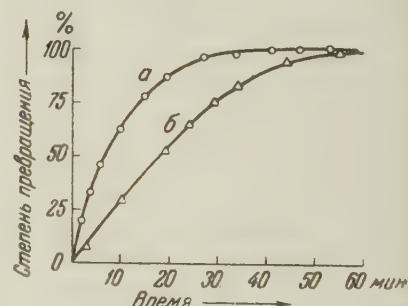


Рис. 3. Скорость изотопного обмена между молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ : а — при  $78^{\circ}\text{K}$ , б — при  $90^{\circ}\text{K}$

Сравнение скорости обмена между  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  при  $78^{\circ}\text{K}$  со скоростью обмена в тех же условиях адсорбированного водорода с молекулярным показывает, что последняя, даже в начале процесса обмена, в  $1200$  раз меньше первой. Отсюда вытекает, что при температуре жидкого азота изотопный обмен между молекулами водорода протекает без участия основного количества водорода, адсорбированного платиной.

Для выяснения кинетики изотопного обмена адсорбированного водорода с молекулярным необходимо определить коэффициент разделения изотопов водорода при адсорбции

$$\chi = \frac{C' (1 - C)}{C (1 - C')}.$$

— доля трития в водороде газовой фазы и  $C'$  — на части поверхности, пришедшей в изотопное равновесие с молекулярным водородом.

Для определения  $\alpha$  при достижении определенной степени обмена  $S$  водород в реакционном сосуде заменялся чистым протирем и вновь измерялось нарастание радиоактивности.

Из соотношения скоростей нарастания активности за равные промежутки времени при первом и втором заполнении был найден коэффициент разделения  $\alpha$  для  $78^\circ\text{K} \sim 8$  и  $90^\circ\text{K} \sim 6$ .

С помощью найденного значения  $\alpha$  были определены скорости обмена сорбированного водорода и энергии активации обмена в зависимости от степени обмена  $S$  (рис. 4).

Для основной части поверхности энергия активации обмена растет линейно с ростом глубины обмена, что отвечает так называемой равномерной неоднодимости. При экстраполяции этой линейной части на всю поверхность изменение энергии активации обмена составляет около 2100 кал/моль. В начале линейной части энергия активации составляет 5200 кал/моль. При очень малых степенях обмена (меньше 1,0%) энергия активации обмена резко снижается.

Найдено, что скорость обмена не зависит от давления водорода. Отсюда можно заключить, что обмен протекает по десорбционному механизму, а не в результате взаимодействия адсорбированного водорода с молекулярным.

Это делает вероятным вывод, что обмен между молекулами водорода осуществляется по адсорбционно-десорбционному механизму. При низких температурах ( $78$ — $90^\circ\text{K}$ ) этот процесс

значительной скоростью протекает на малой доле поверхности, для которой энергия связи адсорбированных атомов водорода близка к половине энергии связи молекулярного водорода. Тепловой эффект адсорбции водорода очень мал. Энергия активации процессов адсорбции и десорбции на этих участках невелика и при этом, как видно из рис. 4, доля участков резко снижается при уменьшении энергии активации. Благодаря малой теплоте адсорбции, часть поверхности, на которой протекает изотопный обмен в молекулярном водороде по адсорбционно-десорбционному механизму, лишь частично покрыта водородом. Скорость обмена на этой части поверхности зависит от давления водорода и порядок реакции обмена составляет около 0,5.

Эти результаты находятся в соответствии с ранее полученными в нашей лаборатории данными по температурной зависимости скорости изотопного обмена в молекулярном водороде на платиновых катализаторах. При температурах выше  $273^\circ\text{K}$  энергия активации составляет около 7,5 ккал/моль, при более низких температурах снижается до 1—0,5 ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель при этом на пять порядков меньше вычисляемого из предположения, что реакция обмена протекает на всей поверхности катализатора.

Это объясняется тем, что при высоких температурах различия в величине энергии активации десорбции водорода не вызывают значительного различия скоростей изотопного обмена на разных участках поверхности катализатора. Так, при  $500^\circ\text{K}$  скорость реакции в пределах области линейного изменения энергии активации различается всего в 2—3 раза. На участках

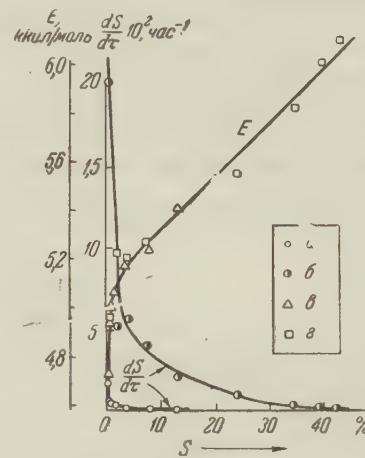


Рис. 4. Зависимость скорости изотопного обмена хемосорбированного трития с молекулярным водородом и энергии активации от степени обмена  $S$ ;  $a - \frac{dS}{d\tau}$  при  $78^\circ\text{K}$ ;  $b - \frac{dS}{d\tau}$  при  $90^\circ\text{K}$ ;  $c - E$  при  $78^\circ\text{K}$ ;  $d - E$  при  $90^\circ\text{K}$

с минимальной энергией активации скорость реакции на 2 порядка выше, но доля их настолько мала, что превращение на них практически не скрывается на наблюдаемой скорости реакции. При низких температурах, например, 78°К, наоборот, скорость реакции на основной части поверхности становится ничтожно малой, в 10<sup>9</sup> раз меньшей, чем на участках с минимальной энергией активации. Поэтому наблюдаемая скорость реакции определяется превращением на этих участках. Таким образом, изменение наблюдаемой энергии активации обмена при снижении температуры связано с переходом реакции на особые участки поверхности. Природа этих участков может быть обусловлена примесями, сорбцией других газов, неравномерным распределением адсорбированных атомов на поверхности и т. п. Вероятнее всего предположить, по аналогии с высокотемпературным обменом на остальной части поверхности, что обмен на этих участках протекает по адсорбционно-десорбционному механизму, но не исключено, что он связан с образованием и более сложных активных комплексов. При высоких температурах поверхность платиновой пленки по отношению к реакции изотопного обмена в молекулярном водороде практически однородна.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступило  
23 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> D. D. Eley, Proc. Roy. Soc., A178, 452 (1941). <sup>2</sup> G. G. Schuit, N. H. de Boeg et al., Chemisorption, London, 1957, p. 39. <sup>3</sup> A. Farkas, L. Farkas, J. Am. Chem. Soc., 64, 1594 (1942). <sup>4</sup> Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, 8, 224 (1955); 9, 283 (1957). <sup>5</sup> С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, 1956, стр. 525; Проблемы кинетики и катализа, 9, 5 (1957). <sup>6</sup> R. P. Eischens, J. Am. Chem. Soc., 74, 61 (1952). <sup>7</sup> М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Проблемы кинетики и катализа, 9, 61 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ СИСТЕМАМИ,  
ОПИСЫВАЕМЫМИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ КРИВЫМИ МОРЗЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 IV 1959).

При рассмотрении роли туннельного эффекта в кинетике химических реакций (см., например, <sup>(1, 2)</sup>) обычно предполагается максвелловское распределение реагирующих молекул по скоростям относительного движения. Между тем, вклад туннельного эффекта, собиравшийся в области низких температур, где этот вклад сильно заметен, может оказаться существенно зависящим от ида исходного энергетического распределения. Поэтому представляется интерес решение задачи о роли туннельного эффекта в системе с квантовым распределением по энергиям. Наиболее общим примером такого рода может служить туннельный переход системы из состояния, описываемого одной потенциальной кривой Морзе, в состояние, описываемое другой такой кривой. Для оценки роли подобных переходов мы рассмотрим здесь простейший случай — наложение двух одинаковых встречных потенциальных кривых Морзе (рис. 1).

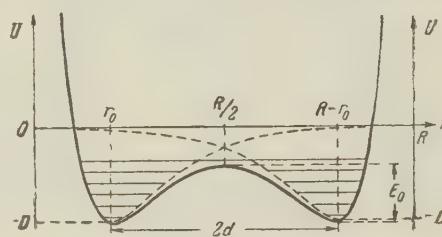


Рис. 1.  $a = 1,5$ ;  $b = \frac{R/2 - r_0}{r_0} = 1,5$ ;  $K = ab = 2,25$

$$U_1 = D \left\{ \left( 1 - \exp \left[ -\alpha \frac{r - r_0}{r_0} \right] \right)^2 - 1 \right\},$$

$$U_2 = D \left\{ \left[ 1 - \exp \left[ -\alpha \frac{(R - r) - r_0}{r_0} \right] \right]^2 - 1 \right\}, \quad (1)$$

где  $D$  — энергия диссоциации;  $r$  — переменная координата;  $r_0$  — равновесное расстояние, отвечающее минимуму потенциальной энергии для каждой из кривых;  $R = 2r_0$  — расстояние между минимумами двух кривых;  $\alpha = 2\pi\nu_0\sqrt{I_0/2D} = 2\pi\nu_0r_0\sqrt{\mu/2D}$ ;  $\nu_0$  — собственная частота колебаний;  $I_0$  — момент инерции;  $\mu$  — приведенная масса системы.

Суммарная потенциальная кривая  $U_{\text{сумм}} = U_1 + U_2$  имеет вид

$$U_{\text{сумм}} = D \left\{ \left( 1 - \exp \left[ -\alpha \frac{r - r_0}{r_0} \right] \right)^2 + \left( 1 - \exp \left[ -\alpha \frac{(R - r) - r_0}{r_0} \right] \right)^2 - 2 \right\}. \quad (2)$$

Потенциальный барьер возникает лишь при условии, когда координата точки пересечения двух встречных кривых Морзе лежит за точкой перегиба  $r_1$ , для которой  $\frac{d^2(U/D + 1)}{dr^2} = 0$ . Отсюда следует такое условие возникновения барьера:

$$\frac{R}{2} \geq r_0 \left( 1 + \frac{\ln 2}{\alpha} \right) \quad \text{или} \quad \alpha \left( \frac{R/2 - r_0}{r_0} \right) = ab = K \geq \ln 2.$$

В общем случае выражения для координат минимумов суммарной потенциальной кривой и для отсчитываемой от этих минимумов высоты барьера  $U = U_{\text{сумм}} - (U_{\text{сумм}})_{\text{min}}$  оказываются весьма сложными.

Однако при  $K \geq 2$  с достаточно хорошим приближением можно положить, что минимумы суммарной потенциальной кривой располагаются при  $r = r_0$  или  $R - r = r_0$ , причем

$$U \approx D \left\{ \left( 1 - \exp \left[ -K \frac{r - r_0}{d} \right]^2 + \left( 1 - \exp \left[ -K \frac{(R - r) - r_0}{d} \right] \right)^2 - (1 - \exp [-2K])^2 \right\}, \quad (3)$$

где  $d = R/2 - r_0$  — полуширина барьера в его основании. Тогда высота барьера в центре ( $r = R/2$ ) приближенно равняется

$$E_0 \approx D \{ 2(1 - e^{-K})^2 - (1 - e^{-2K})^2 \}, \quad (4)$$

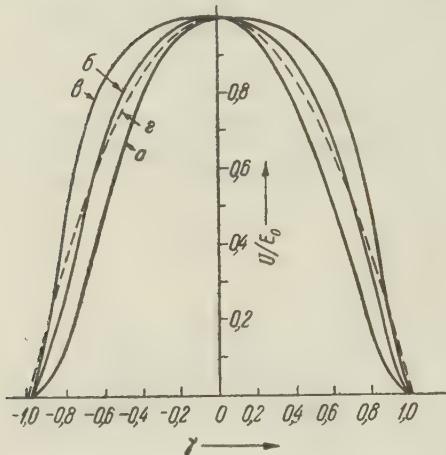


Рис. 2.  $a - K = 2$ ;  $b - K = 4$ ;  $c - K = 6$ ;  
 $z$  — парабола

Наложение второй потенциальной кривой приводит к расщеплению уровней квантового распределения исходной системы по энергиям, причем (см. (3)) для  $n$ -го колебательного уровня с энергией  $E_n = \varepsilon_n D$  такое расщепление есть

$$\Delta E = \varepsilon_n \frac{D}{\pi} \exp \left\{ -2K \int_{-\gamma_n}^{+\gamma_n} \sqrt{\frac{U}{D} - \varepsilon_n d\gamma} \right\}, \quad (6)$$

где

$$\gamma_n = \frac{1}{K} \operatorname{Arch} \left\{ \frac{1}{2} e^K [1 - \sqrt{\varepsilon_n + e^{-4K}}] \right\}. \quad (7)$$

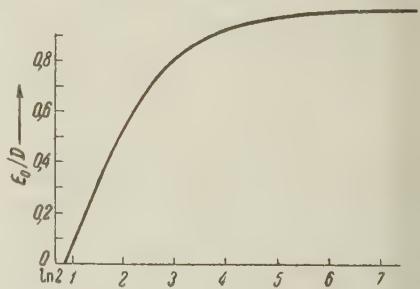


Рис. 3

Таким образом вероятность туннельного перехода определяется экспонентой с показателем

$$C = -2K \frac{D}{\hbar v_0} \int_{-\gamma_n}^{+\gamma_n} V(1 - 2e^{-K} \operatorname{ch} K\gamma)^2 - e^{-4K} - \varepsilon_n d\gamma = -K \frac{1}{2x_e} I, \quad (8)$$

определенным путем численного интегрирования.

Для кривых Морзе отношение  $D/\hbar v_0 = 1/4 x_e = 1/2 (1 + n_{\max})$ , где  $x_e$  — фактор ангармоничности колебаний,  $n_{\max}$  — номер наивысшего колебатель-

ого уровня. Заметим, что задача о туннельном переходе при максвелловском распределении <sup>(2)</sup> полностью определялась тремя величинами энергии: высотой барьера  $E_0$ ; функцией ширины барьера — характеристической энергией системы  $\varepsilon = \hbar^2/\mu d^2$  и тепловой энергией  $kT$ . Из этих трех величин образовывались два безразмерных параметра  $E_0/kT$  и  $E_0/\varepsilon$ . При рассмотрении температурной зависимости туннельных переходов в системе с квантовым распределением по энергиям необходимо введение новой величины — энергии собственных колебаний  $\hbar\nu_0$ . Туннельный переход для каждого данного уровня теперь определяется отношениями  $\hbar\nu_0/E_0$  и  $D/\varepsilon$ , поскольку  $K = \frac{\hbar\nu_0}{D} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$ . При усреднении же данных с учетом статистических весов разных уровней входит третий, необходимый в рассматриваемой задаче безразмерный параметр — отношение  $\nu_0/kT$ .

Для использования в расчетах, основанных на (8), на рис. 4 приводятся значения интеграла  $I$  при  $K$ , равном 2, 3, 4, 5 и 6, для значений  $E/E_0$  от 0 до 1.

Не останавливаясь здесь на конкретных численных примерах, отметим заключение еще одно обстоятельство. Как было показано в <sup>(2)</sup>, для любых потенциальных барьеров, описываемых у вершины параболой, существует определенная характеристическая температура  $T_q = \hbar V \sqrt{E_0}/k\pi d \sqrt{2\mu}$ , ниже которой константа скорости туннельного взаимодействия начинает экспоненциально преобладать по сравнению с «аррениусовской» надбарьерной константой. При этом предполагалось максвелловское распределение взаимодействующих частиц по скоростям.

В рассматриваемом случае, когда реагирующие системы характеризуются квантовым распределением по энергиям, общий вид решения достаточно сложен. Однако в упрощенном случае параболического барьера, достаточно хорошо аппроксимирующем барьеры, образуемые наложением кривых Морзе, и в пренебрежении факторами ангармоничности, легко показать, что приведенная выше характеристическая температура сохраняет свой смысл и для квантового распределения по энергиям.

В самом деле, при барьере высотой  $E_0$ , когда  $(n + 1/2)\hbar\nu_0 < E_0 < (n + 3/2)\hbar\nu_0$ , константа скорости реакции пропорциональна

$$Z \sim \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\nu_0}{kT}\right]\right) \sum_{l=0}^n \exp\left[-l \frac{\hbar\nu_0}{kT}\right] \exp\left[-a\left(1 - (l + 1/2) \frac{\hbar\nu_0}{E_0}\right)\right] + \\ + \exp\left[-(n + 1) \frac{\hbar\nu_0}{kT}\right], \quad (9)$$

где  $a = \pi \sqrt{2} \sqrt{E_0/\varepsilon}$ , первый член туннельный, а второй — надбарьерный.

Как показано в <sup>(1, 2)</sup>, преобладание туннельного взаимодействия при параболической зависимости отвечает практической неизменности кон-

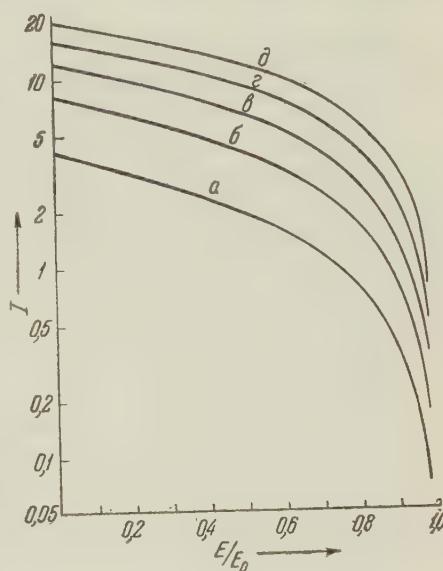


Рис. 4.  $a - K = 2$ ;  $b - K = 3$ ,  $c - K = 4$ ;  
 $d - K = 5$ ;  $e - K = 6$

станты скорости при дальнейшем понижении температуры. Нетрудно видеть, что в формуле (9) такой неизменности  $Z$  с температурой отвечающее экспоненциальное преобладание вклада нулевого уровня, т. е. условие

$$a \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar v_0}{E_0} \right] < \frac{\hbar v_0}{kT} + a \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{\hbar v_0}{E_0} \right] \quad \text{или} \quad kT < \frac{E_0}{a},$$

что эквивалентно приведенному выше выражению для  $T_g$ . Таким образом можно считать, что предложенный ранее (2) критерий, характеризующий (в рамках одномерной задачи) границу температурной области, где играет преобладающую роль туннельный эффект, является достаточно общим и сохраняет свою силу и при квантовом распределении по энергиям.

Автор выражает благодарность Д. Г. Кнорре и Н. Д. Соколову за обсуждение этой работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
1 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (A), 139, 466 (1933); 148, 241 (1935); 158, 128 (1937).  
<sup>2</sup> В. И. Гольданикий, ДАН, 124, 1261 (1959). <sup>3</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1948.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. КИТАЕВ, Г. К. БУДНИКОВ и академик А. Е. АРБУЗОВ

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СЕМИ- И ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ  
В РАСТВОРАХ**

Вопросам стереоизомерии азотсодержащих производных карбонильных динений посвящена довольно обширная литература. Описано много случаев образования стереоизомерных пар оксимов, гидразонов, арилгидразонов. Однако о стереоизомерии семи- и тиосемикарбазонов в литературе сказано очень мало сведений. Попытка выделить изомеры семикарбазонов которых жирноароматических кетонов облучением их растворов в хлороме ультрафиолетовым светом оказалась безуспешной, вследствие произошедшего при этом разрушения молекул<sup>(1)</sup>. Интересно отметить, что в некоторых случаях точки плавления отдельных семикарбазонов или тиосемикарбазонов, взятые из разных литературных источников, отличаются между собой<sup>(2-4)</sup>. Очевидно, в этих случаях температуры плавления относятся к индивидуальным соединениям, а к смесям изомеров, состав которых, видимому, зависит от способа выделения семи- и тиосемикарбазонов.

Брокман и Пирсон<sup>(5)</sup> изучали полярографическое восстановление стереоизомерных пар семикарбазонов бензсфенононов. Авторы нашли, что различие потенциалах полуволн стереоизомеров в этом случае весьма незначительно. Таким образом, стереоизомерия семи- и тиосемикарбазонов изучена еще не достаточно, поэтому мы решили систематически изучить стереоизомерные превращения в названных классах соединений. В настоящей работе саны полученные нами результаты по полярографическому исследованию превращений некоторых семи- и тиосемикарбазонов.

Были изучены семи- и тиосемикарбазоны метилэтилкетона, диэтилкетона, циклопентанона, циклогексанона, бензальдегида, ацетофенона, а также семикарбазон пара-изопропилбензальдегида (кутизон) в 20 % метанольных растворах с pH 5,7 при облучении ультрафиолетовым светом кварцевой лампы ПРК-2. Фоном служил фосфатный буфер; концентрация изучавшихся соединений составляла  $\sim 10^{-3}$  г-мол/л. Изучение производилось на регистрирующем полярографе LP-55 системы Гейровского.

Нами<sup>(6)</sup> было показано, что семи- и тиосемикарбазоны алифатических дегидров и кетонов и алициклических кетонов в водно-спиртовых растворах имеют энсеми- и энтиосемикарбазидное строение; поэтому следовало бы считать стереоизомерию для производных метилэтил- и диэтилкетона, связанную с различием в положении заместителей относительно  $\text{C}=\text{C}$  лиги. Однако такого превращения для упомянутых производных нами не наблюдалось.

Напротив, в серии алициклического ряда стереоизомерные превращения текут сравнительно легко. При облучении их растворов на полярограммах наблюдается появление новой волны с более положительным  $E_{1/2}$ . с увеличением времени облучения высота появившейся волны растет.

Исключение составляет тиосемикарбазон циклопентанона: при облучении это соединение разложилось. На рис. 1 дана полярограмма раствора карбазона циклогексанона.

Появление на полярограмме второй волны и увеличение ее высоты с увеличением времени облучения происходит вследствие образования

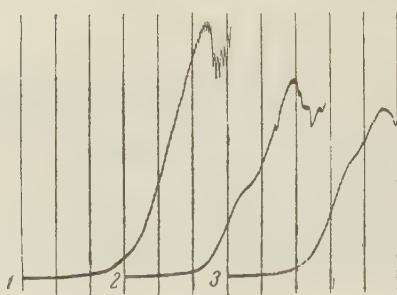


Рис. 1. 1 деление по оси абсцисс = 200 мв; начало кривых  $-0,7$  в; чувствительность гальванометра по току  $3,1 \cdot 10^{-9}$  А/мм; время облучения:  $1 - 0$  час.,  $2 - 5$  час.,  $3 - 8$  час.

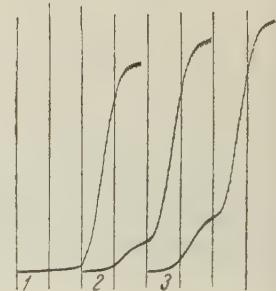


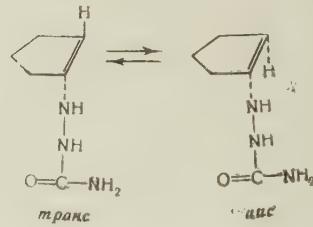
Рис. 2. 1 деление по оси аб-сцисс=200 мв; начало—0,7в; чувствительность 1/100; раствор содержит 0,3 г-мол/л тиосемикарбазида; время облучения: I—0 час., 2—5 час., 3—9 час.

лабильной формы. У циклических производных изомерия обуславливается очевидно, тем, что заместители могут располагаться либо по одному, либо

Таблица 1

разные стороны кольца

Соединение	$E_{1/2}$ , в		Энергия стеро-изомерного превращения, ккал/моль
	лаби-льной формы	стаби-льной формы	
Семикарбазон циклопентанона	1,27	1,52	11,5
Семикарбазон циклогексанона	1,28	1,54	12,0
Гиосемикарбазон циклогексанона	1,23	1,46	10,6
Тиосемикарбазон бензальдегида	0,93	1,17	11,0
Семикарбазон ацетофенона	1,03	1,26	10,6
Тиосемикарбазон ацетофенона	0,95	1,24	13,4
Кутизон	1,05	1,22	8,3



Аналогичная картина на полярограммах наблюдается при облучении растворов производных ароматического ряда, для которых образование стереоизомерных пар объясняется наличием в молекуле группировки

твора ацетофенонтиосемикарбазона приведена на рис. 2.

При облучении раствора бензальсемикарбазона нами не наблюдалось появления новой волны: очевидно, при этих условиях различие в потенциалах полуволн невелико, и на полярограмме, вследствие наложения волн, наблюдается одна волна, отвечающая, по-видимому, смеси изомеров, за что говорит изменение  $E_{1/2}$  в процессе облучения раствора.

В табл. 1 приведены найденные нами потенциалы полуволны стереоизомеров (относительно насыщенного каломельного электрода) и вычисления по ним значения энергий их взаимных переходов.

Необходимо отметить, что значения энергий цис-транс-переходов для производных алициклического ряда являются более или менее приближенными, так как процесс восстановления этих производных на ртутно-

ельном электроде необратим. Восстановление же семикарбазонов и тио-икарбазонов ароматического ряда весьма близко к обратимому.

Разумеется, одних полярографических данных недостаточно для распознания структуры стереоизомеров, но в сочетании с химическими или физическими методами полярография может решить и этот вопрос. В настоящей работе мы с помощью полярографии обнаружили образование лабильных изомеров при облучении стабильных форм семи- и тиосемикарбазонов в сложных спирто-водных растворах. Как правило, лабильными формами являются цис- (или син-), однако известны и исключения из этого правила, поэтому необходимо дальнейшее исследование структуры стереоизомеров изываемых классов соединений.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что стереоизомерные превращения для семи- и тиосемикарбазонов в спирто-водных растворах менее характерны, чем для арилгидразонов, изученных нами ранее (7-9) также полярографическим методом. Особенно в этом отношении отличаются проводные алифатического ряда.

Химический институт им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
22 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Wilson, R. Mascaulay, J. Chem. Soc., 125, 841 (1924). <sup>2</sup> Химия и мена, Тиосемикарбазоны (сборн. статей под ред. Г. Н. Першина), М., 1954. <sup>3</sup> Словарь анических соединений, ИЛ, 1949. <sup>4</sup> Справочник химии, М., 1951, 2, стр. 293. . В го ск та п, D. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 74, 4128 (1952). <sup>6</sup> Ю. П. К и-  
е в, Г. К. Б у д ник о в, А. Е. А р б у з о в, ДАН, 127, № 4 (1959). <sup>7</sup> А. Е. А р-  
з о в, Ю. П. К и та е в, ДАН, 113, № 3, 577 (1957). <sup>8</sup> Ю. П. К и та е в, А. Е. А р-  
з о в, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 9, 1037. <sup>9</sup> А. Е. А р б у з о в, Ю. П. К и та е в,  
Каз. фил. АН СССР, сер. хим., № 3, 3 (1957).

Б. М. КОЗЫРЕВ и А. И. РИВКИНД

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЛЕЙ МЕДИ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 8 VI 1959)

На частотах  $\nu_1 = 9392$  МГц и  $\nu_2 = 1569$  МГц были изучены спектры э. п. р. в растворах, содержащих ацетилацетонатный, нитратный, этаноатный и диэтаноламинный комплексы Cu (II). При приготовлении растворов исходной солью меди служил нитрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . На частоте  $\nu_1$  характер спектров аналогичен наблюденному Мак-Гарви<sup>(1)</sup> для комплексов меди с ацетилацетоном и его производными. На рис. 1 а и б приведены спектры, полученные при частоте  $\nu_1$  от 0,15-молярных растворов ацетилацетонатного (1а) и нитратного (1б) комплексов в диоксане. При переходе к частоте  $\nu_2$  вид спектров существенно меняется (рис. 1в и г): крайние сверхтонкие линии становятся менее интенсивными, чем две средних, спектр оказывается более симметричным и лучше разрешенным. Указанное явление качественно легко объясняется на основании релаксационной теории Мак-Коннелла<sup>(2)</sup>, согласно которой в ширину сверхтонких компонент  $\Delta\nu$ , дают вклады термы  $\Delta g\beta H_0$  и  $bI_z$ , где  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ ,  $\beta$  — магнетон Бора,  $H_0$  — резонансное значение внешнего магнитного поля,  $b = A - B$  — коэффициент ядерной анизотропии,  $I_z$  — магнитное квантовое число ядерного спина. На частоте  $\nu_1$  теория Мак-Коннелла описывает наблюдаемый асимметричный спектр (рис. 1а и б) при допущении, что  $\Delta g\beta H_0$  и  $b$  близки друг другу по порядку величины. С уменьшением  $H_0$  в 6 раз ( $\nu_1 / \nu_2 \sim 6$ ) вклад в ширину линий, обусловленный анизотропией  $g$ -фактора, становится малым, и релаксация должна определяться в основном лишь сверхтонкими взаимодействиями иона.

Очевидно в этом случае теория<sup>(2)</sup> предсказывает более симметричные спектры, с расширенными, против средних ( $I_z = \pm 1/2$ ), крайними компонентами ( $I_z = \pm 3/2$ ), что действительно и наблюдается на опыте. В табл. сведены значения  $g$ -факторов сверхтонких компонент изученных спектров, полученные на частоте  $\nu_1$  с точностью  $\sim 1\%$ .

Для ацетилацетонатного комплекса в диоксане наши значения  $g$ -факторов существенно больше сообщенных Мак-Гарви<sup>(1)</sup>. Кроме того, в работе<sup>(1)</sup> на 3-сантиметровой установке были разрешены все четыре компоненты спектра, в то время как нам при  $\lambda \sim 3$  см (частота  $\nu_1$ ) удалось полностью разрешить лишь первые две, отвечающие значениям  $I_z = -3/2, -1/2$  (рис. 1а), что говорит о большей ширине сверхтонких компонент в нашем случае.

Причина может заключаться только в неодинаковости структуры ацетилацетонатных комплексов, исследованных в работе<sup>(1)</sup> и нами. По-видимому, во внутреннюю координационную сферу наших комплексов, кроме ацетилацетона, вошли молекулы кристаллизационной воды соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , из которой приготавлялись растворы. В работе<sup>(1)</sup> растворы были получены непосредственно из твердого ацетилацетоната меди, и участие воды таким образом было исключено. Наличие во внутренней сфере комплексов электрических диполей — молекул воды — должно приводить

ту анизотропии  $g$ -тензора, а, следовательно: 1) к росту эффективных факторов линий спектра и 2) согласно теории Мак-Коннелла,— к росту оины сверхтонких компонент. Обе эти особенности действительно проявлялись в наших измерениях.

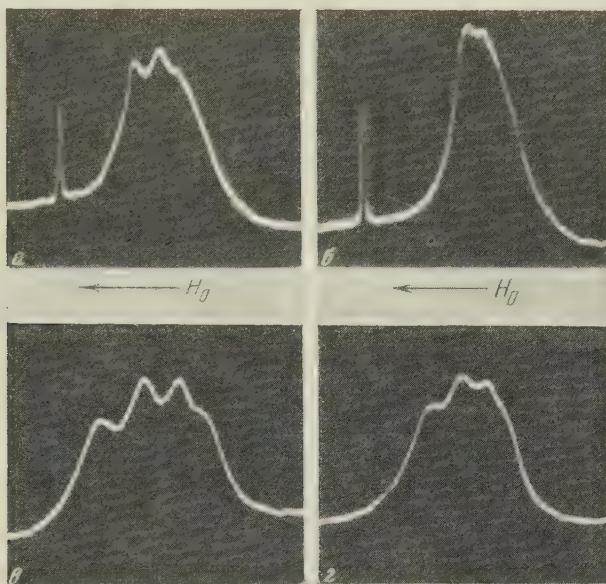


Рис. 1. Спектры э. п. р. в растворах комплексных солей меди (II). *а*—ацетилацетонатный комплекс меди в диоксане, концентрация раствора 0,15 мол/л  $\nu = \nu_1 = 9392$  МГц; *б*—0,15-молярный раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в диоксане,  $\nu = \nu_1 = 9392$  МГц; *в*—то же, при частоте осциллирующего поля  $\nu = \nu_2 = 1569$ ; *г*—то же, при частоте  $\nu_2 = 1569$  МГц

Кривые *а* и *б* получены в одинаковом масштабе по шкале поля  $H_0$ . То же относится и к кривым *в* и *г*, однако, масштабы поля при частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  различны. Узкие линии слева от спектров на кривых *а* и *б*—сигналы от свободного радикала  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила

Рис. 1 *б* и *г* доказывают, что при растворении соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  диоксане образуется нитратный комплекс. Дополнительная добавка 7% воды (к объему раствора) разрушает этот комплекс, и линия становится одиночной, примерно такой, какая наблюдается в водных и спиртовых растворах нитрата меди, где ионные комплексы отсутствуют. Константа сверхтонкая структура для нитратного комплекса ( $\sim 36$  эрст.) почти вдвое меньше чем для ацетилацетонатного. Этот факт, также как и влияние добавок воды, свидетельствует о непрочности нитратного комплекса меди: при слабых связях аддентов с центральным ионом динамический характер эффекта Яна—Теллера проявляется сильнее, что приводит к большему усреднению констант сверхтонкого взаимодействия. На частоте  $\nu_1$  было исследовано влияние времени корреляции  $\tau_c$  (2)

Таблица 1

Значения  $g$ -факторов компонент сверхтонкой структуры на частоте  $\nu_1 = 9392$  МГц для растворов комплексных солей меди (II)  $T \sim 300^\circ\text{K}$

Комплексы	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$
Ацетилацетонатный комплекс в диоксане	2,11	2,15	—	—
Нитратный комплекс в диоксане	2,16	2,19	—	—
Этаноламинный комплекс в воде	2,04	2,09	2,14	2,19
Дизетаноламинный комплекс в воде	2,05	2,10	2,15	2,19

на вид спектра. Мы создавали дополнительное электрическое «трение» в растворе, путем добавления диамагнитных ионов. Добавка 4 мол/л  $\text{LiCl}$  в 0,15-молярный водный раствор этаноламинного комплекса меди приводит к резкому возрастанию асимметрии спектра. Такие же добавки  $\text{KCl}$   $\text{NaCl}$  влияют в ту же сторону, но значительно слабее. Последнее, очевидно, связано с меньшей величиной электрического ионного поля  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  по сравнению с  $\text{Li}^+$ . Спиртовый раствор этаноламинного комплекса меди будучи адсорбированным на силикагеле, показывает почти полное исчезновение с. т. с., что, по-видимому, является результатом усиления внутреннего трения в жидкости за счет абсорбционных сил. Однако в этом случае не исключена и другая причина: резкое изменение концентрации комплексов за счет различия в степени адсорбции силикагелем этих комплексов и молекул растворителя.

Водный раствор этаноламинного комплекса при концентрации 1,2 мол/л дает на частоте  $\nu_1$  единичную линию, ширина которой на 30–40 % меньше полной ширины спектра с. т. с., наблюдавшегося в более разведенных растворах, что как будто бы указывает на наличие обменных взаимодействий. Однако интерпретация этого эффекта пока не вполне ясна.

Суммируя, можно сказать, что в исследованных нами случаях механизмы релаксации в растворах Мак-Коннелла<sup>(2)</sup> оказывается более эффективным, чем механизм, предложенный Альтшуллером и Валиевым<sup>(3)</sup>. Вероятной причиной является следующее. Последний механизм предполагает наличие достаточно близко лежащих орбитальных уровней. Это действительно имеет место в водных растворах ионов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , где теория Альтшулера и Валиева полностью оправдывается. В таких же соединениях, как нитратный комплекс, основная часть «кристаллического» поля несомненно не кубическая, интервалы энергии между орбитальными уровнями велики, вследствие чего релаксация через нормальные колебания комплекса малоэффективна. Согласно Мак-Гарви<sup>(4)</sup>, в комплексах с ацетилацетоном эти интервалы тоже велики. Вероятно, такая же ситуация имеет место и в остальных рассмотренных нами комплексах меди.

В заключение авторы выражают благодарность К. А. Валиеву за обсуждение работы.

Казанский филиал  
Академии наук ССР

Поступило  
4 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., **60**, 71 (1956). <sup>2</sup> Н. М. Мессоппель, J. Chem. Phys., **25**, 709 (1956). <sup>3</sup> С. А. Альтшуллер, К. А. Валиев, ЖЭТФ, **35**, в. 4 (10), 947 (1958). <sup>4</sup> B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., **61**, 1232 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КРОНГАУЗ и Х. С. БАГДАСАРЬЯН

**ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ РАСТВОРОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 15 IV 1959)

Ранее при изучении радиолиза растворов перекиси бензоила в бензоле была обнаружена сильная сенсибилизация радиолитического распада перекиси бензоила (<sup>1, 2</sup>). Так, например, при концентрациях перекиси 1 моль/л скорость распада по крайней мере в 20 раз превышает величину, соответствующую прямому действию излучения. На основании столь резкого отклонения скорости разложения перекиси бензоила от правила аддитивности нами был сделан вывод об эффективном переносе энергии от растворителя к растворенному веществу.

Сенсибилизированный распад перекиси бензоила происходит в тех случаях, когда растворители имеют ароматический характер (бензол—стирол), не наблюдается в неароматических растворителях (циклогексан, этилацетат) (<sup>3</sup>). При радиолизе растворов перекиси третичного бутила и динитрила азотистой масляной кислоты заметного радиолитического разложения растворенных веществ обнаружено не было (<sup>3, 4</sup>). Так как эти соединения приблизительно так же легко распадаются на радикалы, как и перекись бензоила, то полученных данных был сделан вывод, что эффективный перенос энергии происходит только в тех случаях, когда оба компонента раствора являются ароматическими веществами. Однако наличие ароматического кольца в молекуле какого-либо компонента, по-видимому, не является достаточным условием для осуществления переноса энергии. Так, например, в растворе перекиси бензоила в хлорбензоле передача энергии не происходит (<sup>5</sup>).

Введение в раствор перекиси бензоила в бензоле небольших добавок антранена и антрацена сильно снижает скорость радиолиза перекиси (<sup>6</sup>). В работе по сенсибилизированной флуоресценции растворов (<sup>7</sup>) известно, что такие люминофоры, как фенантрен и антрацен также являются эффективными акцепторами энергии. Очевидно, что часть возбужденных молекул бензоила передает энергию молекулам люминофоров, которые таким образом передают энергию молекулам перекиси. Таким образом, исследуя относительное понижение скорости радиолиза перекиси бензоила в присутствии какого-нибудь вещества, можно установить относительную (по сравнению с перекисью) способность этого вещества воспринимать энергию возбуждения от растворителя.

Для изучения влияния строения молекул растворенных веществ на эффективность переноса энергии и на степень использования воспринимаемой энергии для реакции радиолитического разложения в настоящей работе исследован радиолиз растворов ряда ароматических соединений, содержащих азогруппу. Были изучены растворы фенилазотрифенилметана (ФАТМ), азоаминоベンзола (ДАБ), бензилфенилтриазена (БФТ) и метилфенилтриазена (МФТ) в бензоле. Так как энергия активации распада ФАТМ, БФТ и МФТ не превышает 30 ккал/моль, а ДАБ, по-видимому, не выше 35 ккал/моль (<sup>8-10</sup>), то исследование кинетики их разложения может явиться весьма чувствительным методом для обнаружения переноса энергии от растворителя к растворенному веществу.

Радиолиз проводился под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  в тщательно освобожденных от воздуха растворах. Мощность дозы составляла  $2,5 \cdot 10^{18}$  эв/л·сек. Определялся начальный выход разложения веществ на 100 эв поглощенных раствором энергии  $G_{\text{общ}}$ , когда количество разложившегося вещества превышало 10—20 %, от ее начальной концентрации. Концентрация азосоединений до и после радиолиза измерялась с помощью спектрофотометра СФ-2. Скорость разложения перекиси бензоила определялась йодометрически.

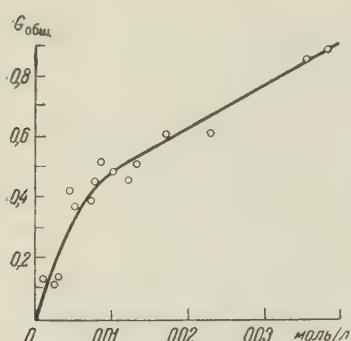


Рис. 1. Зависимость радиационного выхода разложения ФАТМ от его концентрации в бензоле

превосходит число молекул (равное 82), которое распалось бы при условии, что энергия, поглощенная молекулами ФАТМ, полностью расходуется на их диссоциацию. Так как термическое разложение ФАТМ не является цепной реакцией<sup>(8)</sup>, то столь высокое значение  $G_{\text{ФАТМ}}$ , очевидно, не связано с вторичными цепными процессами. По-видимому, при радиолизе происходит перенос энергии возбуждения от бензола к ФАТМ.

Сопоставление кривой на рис. 1 с аналогичной кривой для перекиси бензоила<sup>(1)</sup> свидетельствуют об их подобии. Так как переход к более пологому линейному участку кривой, в обоих случаях одинакова ( $\sim 0,01$  моль/л).

Проведенный нами ранее<sup>(1)</sup> расчет позволил заключить, что при концентрации  $>0,01$  моль/л все возбужденные молекулы бензола, ответственные за перенос энергии в области малых концентраций акцептора, успевают передавать энергию молекулы растворенного вещества. Дальнейшее повышение выхода разложения с увеличением концентрации акцептора связано в значительной степени с прямым действием излучения.

Сравнение  $G_{\text{общ}}$  для разложения ФАТМ (на участке  $OA$ ) с  $G_{\text{общ}}$  для перекиси бензоила (при тех же концентрациях) показывает, что скорость радиолиза ФАТМ в среднем в 7 раз меньше, чем перекиси. Это может быть связано как с меньшей эффективностью переноса энергии от бензола к ФАТМ, так и с менее эффективным использованием энергии, воспринимаемой ФАТМ для осуществления реакции разложения.

Для выяснения этого вопроса был определен радиационный выход разложения 0,01 M раствора перекиси бензоила в бензоле в присутствии ФАТМ. Как видно из табл. 1, эквимолярная добавка ФАТМ на  $\sim 40\%$  снижает скорость радиолиза перекиси. Следовательно, ФАТМ является почти таким же эффективным акцептором энергии, как и перекись бензоила. Таким образом, малый выход разложения ФАТМ по сравнению с перекисью

доказывает, что в бензоле ФАТМ не является эффективным акцептором энергии.

На рис. 1 показана зависимость радиационного выхода разложения ФАТМ от его концентрации в бензоле. Из рис. 1 видно, что выход разложения ФАТМ вначале быстро растет до концентрации  $\sim 0,01$  моль/л, затем возрастание выхода уменьшается, и зависимость выхода от концентрации становится линейной.

Рассчитанный из наклона начально участка кривой ( $OA$ ) радиационный выход разложения ФАТМ на 100 эв энергии, поглощенной самим ФАТМ,  $G_{\text{ФАТМ}}$  составляет  $\sim 190$  молекул. Это значение в  $\sim 2$  раза

превосходит число молекул (равное 82), которое распалось бы при условии, что энергия, поглощенная молекулами ФАТМ, полностью расходуется на их диссоциацию. Так как термическое разложение ФАТМ не является цепной реакцией<sup>(8)</sup>, то столь высокое значение  $G_{\text{ФАТМ}}$ , очевидно, не связано с вторичными цепными процессами. По-видимому, при радиолизе происходит перенос энергии возбуждения от бензола к ФАТМ.

Сопоставление кривой на рис. 1 с аналогичной кривой для перекиси бензоила<sup>(1)</sup> свидетельствуют об их подобии. Так как переход к более пологому линейному участку кривой, в обоих случаях одинакова ( $\sim 0,01$  моль/л).

Таблица 1

Влияние добавок на выход разложения перекиси бензоила в бензоле (концентрация перекиси и азосоединений 0,01 моль/л)

Добавки	$G_{\text{общ}}$ перекиси бензоила
Без добавок	$3 \pm 0,1$
ФАТМ	$1,9 \pm 0,2$
ДАБ	$1,7 \pm 0,2$
Динитрил азоизомасляной кислоты	$2,8 \pm 0,2$
Азобензол	$3,2 \pm 0,2$

сью бензоила, очевидно, связан с меньшей вероятностью распада возбужденных молекул ФАТМ по сравнению с молекулами перекиси бензоила. При радиолизе бензольных растворов ДАБ последний не распадается с заметной скоростью. Однако добавка эквимолярного количества ДАБ 0,01 молярному раствору перекиси бензоила снижает скорость радиолиза следней почти в 2 раза (табл. 1). Таким образом, ДАБ является таким же эффективным акцептором энергии, как и перекись, однако, энергия, получаемая им, рассеивается, не приводя к распаду его молекул.

Маловероятно, что ФАТМ и ДАБ тушат возбужденные молекулы перекиси, так как этот процесс не может конкурировать с процессом диссоциации возбужденных молекул перекиси на радикалы, который совершается за время порядка  $10^{-18}$  сек.

Растворы БФТ и МФТ в бензоле практически не разлагаются при действии  $\gamma$ -излучения ( $G_{\text{общ}}$  для 0,01 M растворов  $<0,1$ ). Влияние добавок их соединений на скорость радиолиза растворов перекиси бензоила не удалось исследовать, так как они взаимодействуют с перекисью, давая ярко-красные продукты.

Характерно, что изучавшиеся растворы (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) динитрил азоизомасляной кислоты и перекись третичного бутила не защищают перекись при радиолизе.

Как видно из табл. 1, азобензол, имеющийся простейшим ароматическим азосоединением, не защищает перекись от распада. При облучении раствора азобензола в бензоле он практически не разлагается ( $G_{\text{общ}}$  для 0,01 M раствора  $<0,1$ ). Следует, од-

нако, отметить, что термическое разложение азобензола в растворе также происходит, так как азобензол, в отличие от других изученных нами азосоединений, весьма устойчив. Интересно было исследовать возможность радиационной транс  $\rightarrow$  цис изомеризации азобензола. Как известно, эта реакция протекает в растворах под действием света в области собственного поглощения азобензола. Оказалось, что радиационная транс  $\rightarrow$  цис изомеризация азобензола в растворе бензола не происходит.

Известно, что термическая цис  $\rightarrow$  транс изомеризация азобензола требует лишь 23 ккал/моль (<sup>11</sup>), поэтому эта реакция может быть использована для извлечения из азобензола излучения перехода энергии от возбужденных молекул бензола к молекулам азобензола. Поставленные нами опыты показали, что радиационная цис  $\rightarrow$  транс изомеризация протекает очень быстро со скоростью, пропорциональной концентрации цис-азобензола (рис. 2). При достаточно длительном облучении все вещество переходит в транс-форму.

Несмотря на то, что цис  $\rightarrow$  транс изомеризация протекает значительно быстрее, чем это соответствует прямому действию излучения на азобензол, она не связана, очевидно, с переносом энергии возбуждения от растворителя к растворенному веществу. Действительно, добавка азобензола не влияет на скорость радиолиза перекиси бензоила; в свою очередь добавка перекиси бензоила не влияет на скорость изомеризации азобензола (рис. 2). То, что изомеризация идет только в сторону образования более устойчивой транс-формы, также указывает на то, что эта реакция не связана с переносом энергии электронного возбуждения к азобензолу. При фотохимической изомеризации всегда устанавливается некоторое фотостационарное состояние между цис- и транс-изомерами (<sup>12</sup>).

По-видимому, изомеризация азобензола является цепным процессом, инициируемым радикалами, которые образуются при радиолитическом распаде

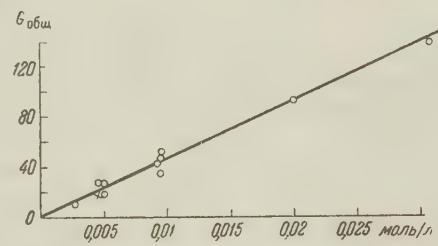


Рис. 2. Зависимость радиационного выхода цис  $\rightarrow$  транс изомеризации азобензола от его концентрации в бензоле. Крестик соответствует выходу изомеризации азобензола в присутствии 0,01 моль на 1 л перекиси бензоила

растворителя. В самом деле, в циклогексане, который является плохим донором энергии (1, 13), но у которого радиационный выход радикалов в  $\sim 8$  раз выше, чем у бензола, скорость изомеризации также соответственно больше (табл. 2). В  $\text{CCl}_4$  скорость изомеризации еще выше (так же как и выход первичных радикалов).

Таблица 2

Скорость цис  $\rightarrow$  транс изомеризации азобензола в различных растворителях (начальная концентрация цис-азобензола 0,01 моль/л)

Растворитель	$G_{\text{общ}}$	Радиационный выход первичных свободных радикалов из растворителя
Бензол	44,2	0,75 (1)
Стирол	7,4	0,52 (3)
Циклогексан	292	6,4 (1)
Четыреххлористый углерод	697	..

простой связи не существует. Например, азобензол вообще не является акцептором энергии, хотя его молекула содержит два фенильных кольца сопряженных с двойной связью. В то же время, некоторые вещества — хорошие акцепторы энергии (ФАТМ, ДАБ) далеко не полностью или вообще не используют получаемую ими от растворителя энергию для диссоциации на радикалы, хотя термически эта реакция протекает легко.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
11 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 205. <sup>2</sup> В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ДАН, 114, № 4, 829 (1957). <sup>3</sup> В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, № 8, 1863 (1958). <sup>4</sup> В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, № 3, 717 (1958). <sup>5</sup> В. А. Кронгауз, Кандидатская диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, М., 1957. <sup>6</sup> В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ДАН, 116, № 5, 817 (1957). <sup>7</sup> H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., 85, 816 (1952). <sup>8</sup> G. L. Davies, D. H. Neu, G. H. William, J. Chem. Soc., 1956, 4397. <sup>9</sup> Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерьзя, Салимский, ДАН, 112, № 4, 703 (1957). <sup>10</sup> Б. А. Долгоплоск, Д. С. Кроткина, Г. А. Парфенов, Б. Л. Ерьзя, Салимский, Е. Б. Милославская, Сборн. Вопр. химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., 1955, стр. 303. <sup>11</sup> J. Nalberg, G. Bradby, C. Winkler, Canad. J. Res., 27, 140 (1950). <sup>12</sup> G. Zimmerman, Lue-Yung Chow, Un-jin Paik, Am. Chem. Soc., 20, № 14, 3528 (1958). <sup>13</sup> M. Furst, H. Kallmann, J. Chem. Phys., 23, 607 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛЮ ШОУ-ЖУН и С. И. ЖДАНОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРАТ-ИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ  
ЛАНТАНА В МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 V 1959)

В предыдущих работах (1,2) изучалось влияние состава раствора на восстановление иона  $\text{NO}_3^-$  на капельном ртутном катоде при малом содержании нитрата в растворе. Попытки исследовать влияние добавок небольших количеств солей поливалентных катионов на кинетику восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  в этих условиях оказались (3,4) неудачными, поскольку возникновение ионов  $\text{OH}^-$  при восстановлении нитрата приводит в этом случае к большим и нерегулярным колебаниям силы тока. Достаточно надежные данные в присутствии  $\text{La}^{3+}$  в малой концентрации могут быть получены при исследовании растворов с высоким содержанием нитрата, т. е. при изучении систем соотношением концентраций, обратным тому, с которым обычно имеют дело в потографии.

Рис. 1. Влияние концентрации  $\text{LaCl}_3$  на восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$ . Состав растворов: 1 — 0,1 M KCl; 2 — 7 — 0,1 M  $\text{KNO}_3 + x \text{ LaCl}_3$ : 2 —  $x = 0$ ; 3 —  $x = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $x = 4 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $x = 8 \cdot 10^{-4}$ ; 6 —  $x = 10^{-3}$ ; 7 —  $x = 2 \cdot 10^{-3}$  M,  $t = 25^\circ$ . Характеристики капилляра:  $m = 2,3$  мг/сек и  $\tau = 4,2$  сек. (в 0,1 M  $\text{KNO}_3$  при  $h = 30$  см и  $\phi = 0$ ).

Восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  в 0,1 M  $\text{KNO}_3$  начинается при  $-1,55$  в относительно н. к. э. (рис. 1, 1). Добавление  $\text{LaCl}_3$  езко ускоряет процесс, и восстановление начинается при значительно менее отрицательных потенциалах (рис. 1, 3).

При концентрации  $\text{LaCl}_3$  около  $4 \cdot 10^{-4}$  M появляется волна  $\text{NO}_3^-$  с минимумом (рис. 1, 4). При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{LaCl}_3$ , на повышается (рис. 1, 5), минимум становится менее глубоким (рис. 1, 6), наконец, исчезает (рис. 1, 7). Но и в этих условиях волна имеет аномальную форму. Она занимает очень узкий интервал потенциалов, всего около 50 мв, и вместо горизонтальной площадки предельного тока имеет перегиб,казывающий на наличие замедления роста скорости процесса с ростом потенциала катода. Сила тока до начала спада тока и в области перегиба

при отсутствии спада тока прямо пропорциональна корню квадратному из высоты столба ртути  $h$  (рис. 2), что указывает на диффузионную природу ограничения скорости процесса при этих потенциалах. Поскольку диффузия ионов  $\text{NO}_3^-$  при столь высокой их концентрации не может лимитировать процесс, кинетика его должна определяться скоростью диффузии ионов лантана. С этим согласуется то обстоятельство, что сила тока при постоянном потенциале в области перегиба, например, при  $-1,2$  в при концентрации  $\text{LaCl}_3 \sim 10^{-3} M$  и выше пропорциональна концентрации  $\text{LaCl}_3$  в степени 0,83, т. е. близкой к единице. Таким образом, сила тока в области перегиба определяется, с одной стороны, скоростью диффузии ионов лантана, а с другой,— скоростью восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ . Отсутствие площадки предельного тока на волне обусловлено ростом скорости восстановления при увеличении отрицательного потенциала вследствие снижения энергии активации процесса.

Волна  $\text{NO}_3^-$  в присутствии малых количеств  $\text{LaCl}_3$  имеет много общего с ранее изученной (<sup>1</sup>) волной  $\text{NO}_3^-$  в присутствии больших количеств  $\text{LaCl}_3$ . Так, очень близки потенциалы, при которых эти волны наблюдаются. В присутствии малых количеств  $\text{LaCl}_3$  волна  $\text{NO}_3^-$  также начинается со скачкообразного возрастания силы тока, свидетельствующего об автокаталитическом характере процесса. При подкислении раствора начало волны смещается к более отрицательным потенциалам, т. е. процесс затрудняется, а при подщелачивании — в более положительную, что свидетельствует об облегчении процесса \*.

Имеется, однако, и ряд особенностей волны  $\text{NO}_3^-$  в присутствии малых концентраций  $\text{LaCl}_3$ , в первую очередь, уже упоминавшийся выше спад тока. Далее, как видно из рис. 2, сила тока в области минимума и при еще более отрицательных потенциалах уменьшается с ростом  $h$ . При постоянном  $h$  и искусственном уменьшении периода капания при помощи «лопаточки», по Е. М. Скобецу и Н. С. Кавецкому (<sup>3</sup>), сила тока также снижается и, наконец, в интервале потенциалов от  $-1,1$  до  $-1,25$  волна почти исчезает (рис. 3).

Подобная зависимость силы тока от характеристик капилляра необычна и редко наблюдается (<sup>6</sup>). Она свойственна автокаталитическим процессам в случае медленного возникновения катализатора. Наблюданное явление нельзя объяснить, если считать, что катализатором реакции являются простые гидратированные ионы  $\text{La}^{3+}$ . По-видимому, катализатор возникает в данном случае в результате взаимодействия ионов  $\text{La}^{3+}$  с появляющимися при восстановлении ионов  $\text{NO}_3^-$  ионами  $\text{OH}^-$ .

Следует предположить, что частично гидролизованные ионы лантана сильнее облегчают восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$ , чем простые гидратированные ионы  $\text{La}^{3+}$  (<sup>7</sup>). С этой точки зрения влияние подкисления раствора объясняется подавлением реакции гидролиза ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{OH}^-$ . О медленности установления равновесия между ионами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$  свидетельствуют также измерения дифференциальной емкости ртутного электрода в подщелоченных растворах солей лантана (<sup>8</sup>). Строение продуктов гидролиза, адсорбирующихся на поверхности электрода, пока нельзя считать выясненным. Возможно, как это указано в (<sup>9</sup>), что они представляют собой полиядерные комплексы, например, состава  $\text{La}_x(\text{OH})^{(3x-y)+}$ , несущие в целом высокий положительный заряд и в большей степени изменяющие строение двойного слоя, чем простые ионы  $\text{La}^{3+}$ . Недостаточность наших сведений о строении адсорбирующихся комплексов не позволяет сделать окончательных выводов о причинах спада тока, наблюдавшегося при потенциалах от  $-1,1$  до  $-1,15$  в. Можно предположить, что спад тока вызван

\* Одновременно с этим при подкислении и подщелачивании раствора уменьшается сила тока восстановления нитрат-анионов.

нешением  $\phi_1$ -потенциала к отрицательным значениям при возрастании анодной поляризации. В присутствии многозарядных катионов переход  $\phi_1$ -потенциала к отрицательным значениям должен происходить при потенциалах, значительно более отрицательных, чем точка нулевого заряда. При таком истолковании поляризационные кривые, полученные в настоящей работе, следовало бы считать аналогичными кривым электровосстановления иона  $S_2O_8^{2-}$  в присутствии малых количеств  $La^{3+}$  (°); различие заключалось бы лишь в том, что в случае восстановления  $S_2O_8^{2-}$ , не сопровождающегося появлением ионов  $OH^-$ , катализатором реакции являются простые ионы  $La^{3+}$ , а не продукты их гидролиза.

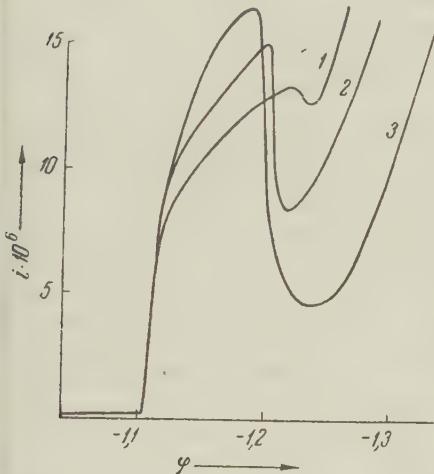


Рис. 2. Влияние высоты ртутного стлба на волну  $NO_3^-$  при  $t = 25^\circ$  в растворе  $0,1 M KNO_3 + 7 \cdot 10^{-4} M LaCl_3$ . 1 —  $h = 20$ ; 2 —  $h = 30$ ; 3 —  $h = 60$  см рт. ст.

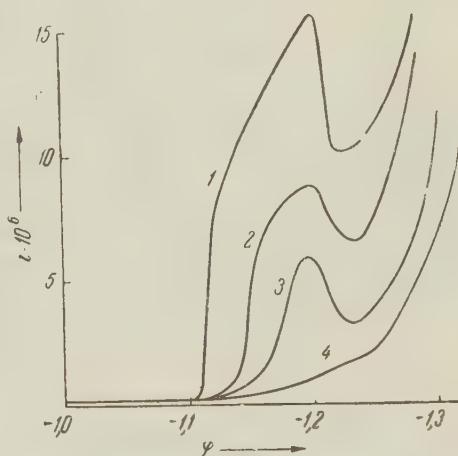


Рис. 3. Влияние периода капания на волну  $NO_3^-$  в растворе  $0,1 M KNO_3 + 7 \cdot 10^{-4} M LaCl_3$ . 1 —  $\tau = 4,2$  сек.; 2 —  $\tau = 2,2$  сек.; 3 —  $\tau = 1,1$  сек.; 4 —  $\tau = 0,8$  сек. 1 — естественное капание, 2—4 — отрыв с помощью «лопаточки»;  $t = 25^\circ$ ;  $h = 30$  см

Однако возможна и другая причина появления спада тока, а именно — изменение условий адсорбции частично гидролизованных ионов лантана с ростом отрицательного потенциала. Это также может привести к уменьшению положительного  $\phi_1$ -потенциала или переходу его к отрицательным значениям. При таком истолковании спады тока при восстановлении анионов типа  $NO_3^-$  и  $S_2O_8^{2-}$ , несмотря на внешнее сходство, имели бы различные причины, так как в случае восстановления ионов  $NO_3^-$  спад тока наступал бы вследствие снижения концентрации катализатора в поверхностном слое при достаточно отрицательных потенциалах, тогда как в случае  $S_2O_8^{2-}$  спад тока вызывается падением концентрации деполяризатора у поверхности электрода при тех же условиях.

При повышении концентрации  $LaCl_3$  до  $0,02 M$  на волне  $NO_3^-$  вновь появляется глубокий спад тока, но при более отрицательном потенциале ( $\sim -1,5$  в). Это явление вызывается образованием вокруг капли видимой невооруженным глазом пленки из продуктов гидролиза  $LaCl_3$ , которая тормозит процесс восстановления ионов  $NO_3^-$ . Падающими капельками ртути пленка увлекается на дно ячейки, где препятствует их слиянию с ртутью на дне. При добавлении кислоты пленка растворяется, и капельки ртути сливаются. Тот факт, что явление это наблюдается лишь при более высокой концентрации  $LaCl_3$ , указывает на задержку выпадения гидроокиси лантана при более низких концентрациях  $La^{3+}$ .

Добавка иона сульфата вызывает резкое торможение восстановления иона  $\text{NO}_3^-$  в присутствии малых концентраций  $\text{La}^{3+}$  (рис. 4). Для достижения заметного эффекта достаточна концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$ , примерно в полтора порядка меньшая, чем концентрация  $\text{LaCl}_3$ . Полное исчезновение волны происходит при концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ , в четыре раза меньшей, чем  $\text{LaCl}_3$  (рис. 4, 4). Действие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  определяется их высоким отрицательным зарядом. Действительно, KJ подавляет волну  $\text{NO}_3^-$  лишь в 0,2% концентрации. Из указанного соотношения концентраций ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  следует, что действие  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов нельзя объяснить вытеснение ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  аниона  $\text{NO}_3^-$  из ионных пар, образуемых ими с ионами  $\text{La}^{3+}$

в объеме раствора. При истолковании полученных данных следует учитывать дискретность строения двойного электрического слоя на электроде, на которую впервые указал А. Н. Фрумкин (10). Анионы восстанавливаются вблизи адсорбированных катионов, в точках, которых  $\phi_1$ -потенциал имеет наиболее положительное значение (к этому же фактически сводится представление о образовании ионных пар или катионных мостиков в двойном слое). При появлении в растворе двузарядных анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  они занимают часть таких мест в двойном слое и сдвигают  $\phi_1$ -потенциал в плоскости, в которой должны находиться центры восстанавливаемых анионов, в сторону более отрицательных значений, что затрудняет вхождение в поверхностный слой ионов  $\text{NO}_3^-$ . Если предполагать, что катализически активным является адсорбированный слой конденсированных полиядерных катионов  $\text{La}^{3+}$ , то весьма возможно, что в

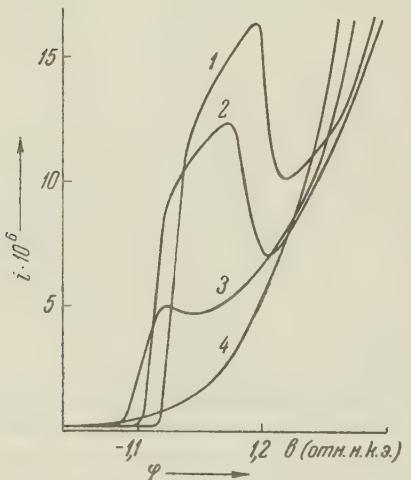


Рис. 4. Влияние  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на волну  $\text{NO}_3^-$  в растворе  $0.1 \text{ M KNO}_3 + 7 \cdot 10^{-4} \text{ M LaCl}_3[\text{K}_2\text{SO}_4]$ : 1 — 0; 2 —  $2 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $t = 25^\circ$ ;  $h = 30 \text{ см}$

таком слое имеется лишь ограниченное число мест, в которых должны находиться подвергающиеся восстановлению анионы. Из этих положений ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  вытесняют ионы  $\text{NO}_3^-$  вследствие своего более высокого отрицательного заряда. Для явлений, связанных с взаимодействием на поверхности, естественно, достаточны и такие концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые слишком малы для заметного изменения состояния ионных пар в объеме раствора.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные советы, высказанные им при обсуждении результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 92, 629 (1953); 96, 793 (1954); 867 (1954).
- 2 С. И. Жданов, В. И. Зыков, Т. В. Калиш, Тр. 4 совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 164.
- 3 С. И. Жданов, Диссертация, М. 1954.
- 4 Z. R. Grabowski, W. Tylgowska, Roczn. chem., 29, 746 (1955).
- 5 Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949).
- 6 С. Г. Майрановский, ДАН, 114, 1272 (1957).
- 7 З. Р. Грабовский, Тр. 4 совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 233.
- 8 Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Научн. докл. Выш. школы, сер. хим., 43 (1959).
- 9 А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951).
- 10 А. Н. Фрумкин, Actualités scientifiques et industrielles, Paris, 1936, p. 373.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. МУРИН, Б. Г. ЛУРЬЕ и Г. Н. ШАПКИН

О ТЕПЛОТАХ ПЕРЕНОСА КОМПЛЕКСОВ  $[Cd^{++}Ag^{\square}]$   
В КРИСТАЛЛАХ  $AgBr + CdBr_2$

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 IV 1959)

Твердые растворы бромида кадмия в бромиде серебра служили предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Ионы  $Cd^{++}$  замещают в кристаллической решетке  $AgBr$  ионы  $Ag^+$  с образованием эквимолекулярного «раствора» катионных вакансий  $Ag^{\square}$ . Взаимодействие между ионами  $Cd^{++}$  (избыточный заряд +e) и вакансиями  $Ag^{\square}$  (избыточный заряд —e) приводит к их ассоциации в «нейтральные» комплексы вида  $[Cd^{++}Ag^{\square}]$ . Степень ассоциации  $p$  определяется при этом концентрацией бромида кадмия  $C$  и температурой  $T$ . Согласно закону действующих асс для достаточно высоких концентраций  $C$  (1)

$$\frac{Cp}{[C(1-p)]^2} = K_2(T). \quad (1)$$

При наличии градиента температур в системе  $AgBr + CdBr_2$  должен наблюдаться термодиффузионный поток примеси кадмия. Ионы кадмия движутся при этом через кристалл лишь в виде комплексов  $[Cd^{++}Ag^{\square}]$ , так как неассоциированные ионы  $Cd^{++}$  практически неподвижны. В стационарном состоянии относительное изменение концентрации примеси  $\Delta C/C$  определяется равенством (2)

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{-(1+p)Q_k^* + (1-p)\chi}{2kT^2} \Delta T, \quad (2)$$

где  $\Delta T$  — разность температур горячего и холодного концов исследуемого образца;  $Q_k^*$  — так называемая теплота переноса комплекса  $[Cd^{++}Ag^{\square}]$ ;  $\chi$  — теплота ассоциации комплекса  $[Cd^{++}Ag^{\square}]$ , известная из опытов по определению электропроводности смешанных кристаллов  $AgBr + CdBr_2$ . Огласно Тельтову (3)  $\chi = 0,16$  эв.

Измерение термодиффузионной э. д. с. в чистых кристаллах  $AgBr$  и смешанных кристаллах  $AgBr + CdBr_2$  позволяет определить теплоты переноса  $Q_1^*$  свободной вакансии  $Ag^{\square}$  и величину  $Q_k^*$ , которая определяется помощью равенства

$$\Phi = \frac{E}{dT/dx} = \frac{1}{eT} \left( Q_1^* - \frac{1}{2} Q_k^* + \frac{1}{2} \chi \right). \quad (3)$$

Измерения Патрика и Лаусона (4) дают для  $Q_1^* = -0,385$  эв и для величины  $\Phi T$  0,076 в. Таким образом,  $Q_k^* = -0,46$  эв.

Заметим, что величина  $\Phi T$ , как показали Говард и Лидиард (5), не изменяется в процессе установления термодиффузного равновесия. Определение величины  $\Delta C/C$  для стационарного состояния есть независимый метод определения величины  $Q_k^*$ , которым мы и воспользовались в нашем исследовании. Преимущество его заключается в отсутствии необходимости

учета контактных явлений ( $\text{AgBr}/\text{Ag}$ ). Последнее обстоятельство делает данные, полученные Патриком и Лаусоном в некоторой мере произвольными, хотя и хорошо согласующимися с нашими результатами.

Для вычисления величины  $Q_k^*$  по формуле (2) необходимо знать степень ассоциации  $\rho$  ионов  $\text{Cd}^{++}$  в комплексы, иначе говоря, значения постоянной закона действующих масс в равенстве (1) при данной темпера-

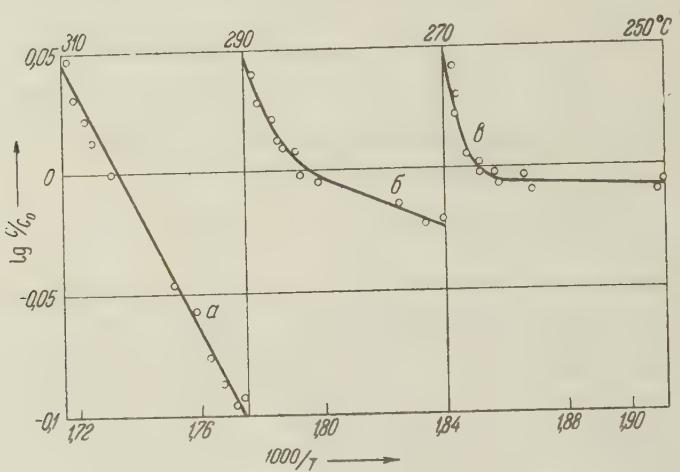


Рис. 1. Распределение  $\text{Cd}^{115m}$  в 3 образцах  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ .  
a —  $\Delta T = 310^\circ - 290^\circ$ ; 2 —  $290^\circ - 270^\circ$ ; 3 —  $270^\circ - 250^\circ$

ратуре опыта. Достоверные значения  $K_2$  даны в работе (3) для температур от 150 до  $275^\circ$ . Соответствующие значения для  $300^\circ$  ( $K_2 = 143$ ) получены нами путем экстраполяции.

Нами наблюдался эффект Соре в бромиде серебра, содержащем 1 мол. %  $\text{CdBr}_2$ . Образцы изготавливались путем прессования ( $P = 4000$  атм.) мелкодисперсной смеси  $\text{AgBr}$  и  $\text{CdBr}_2$ , меченного радиоактивным  $\text{Cd}^{115m}$  ( $T = 43$  дня). Гомогенизация таблеток осуществлялась длительным отжигом. Таблетки помещались в специально сконструированную печь с однородным линейным тепловым градиентом по оси таблеток. Постоянство температуры во времени обеспечивалось с помощью терморегулирующего устройства и контролировалось шестью термопарами. Одновременно отжигались 5 таблеток, разделенных изолирующими прокладками из слюды. Общая разность температур составляла  $100^\circ$  ( $210 - 310^\circ$ ), так что на одну таблетку толщиной в 3 мм приходился перепад температур в  $20^\circ$ . Таблетки выдерживались в печи в течение примерно 315 час., после чего распределение активности в них определялось методом секционирования (снятия тонких слоев). Распределение активности в 3 таблетках, находившихся у горячего конца печи, показано на рис. 1.

Линейная зависимость  $\log C/C_0$  ( $C_0$  — концентрация кадмия у образца не подвергнутого опыту) от обратной абсолютной температуры  $1/T$  для наиболее горячего образца соответствует уравнению (2), т. е. отвечает предположению об установившемся стационарном состоянии. В таблетках, находившихся в областях меньших температур, несмотря на длительные отжиги, установления равновесия не наблюдалось (рис. 1б и в).

В опытах, подобных нашему, приближение состояния к равновесному идет приблизительно по экспоненциальному закону со временем релаксации (6)  $\theta = a^2/\pi^2 D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии ионов  $\text{Cd}^{++}$ ;  $a$  — толщина таблетки

Значения величин  $D$  грубо определены Шоне, Стасивым и Тельтовым (для всего исследованного нами интервала температур. Вычисленное г

к данным значение  $\theta$  показывает, что установление равновесия должно было наступить за время от 1 суток (для  $300^\circ$ ) до 10 суток (для  $220^\circ$ ), т. е. избранное нами время отжига должно быть достаточным.

Для выяснения причин возникшего противоречия мы определили значения коэффициентов диффузии ионов  $Cd^{++}$  в смешанных кристаллах  $AgBr + 1$  мол. %  $CdBr_2$  методом радиоактивных индикаторов, аналогично нашей работе (8), и нашли их равными  $(1,24 \pm 0,01) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $300^\circ$   $(0,425 \pm 0,025) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $260^\circ$ , что примерно на один порядок ниже значений, полученных цитированными выше авторами. Результаты наших пределений коэффициентов диффузии показывают, что длительность нашего термодиффузионного опыта достаточна лишь для интервала температур  $310-290^\circ$ , так как при температуре  $300^\circ$  время релаксации  $\theta = 204$  часа. Для остальных таблеток время отжига значительно меньше, чем  $\theta$ , и стационарное состояние в них поэтому не устанавливается.

Воспользовавшись формулами (1) и (2) (последней в интегральной форме), мы вычислили по данным нашего опыта (рис. 1a) величину  $Q_k^*$ , найденную нами равной  $-0,54$  эв ( $T = 300^\circ$ ), что весьма близко к значению  $Q_k^* = -0,46$  эв, полученному Патриком и Лаусоном из результатов опытов по определению термоэлектродвижущей силы.

Говард (2) показал на основе кинетической теории Вирца (9), что теплота переноса  $Q_k^*$  имеет тот же порядок величины, что и теплота переноса свободной вакансии  $Q_1^* = -0,385$  эв. Результаты нашей работы согласуются с этой теоретической оценкой величины  $Q_k^*$ .

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
13 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. B. Lidiard, Handb. d. Phys., 20, Ionic Conductivity, 1956. <sup>2</sup> R. E. Howard, J. Chem. Phys., 27, № 6 (1957). <sup>3</sup> J. Teltow, Ann. d. Phys., 6, 5, 63 (1949). L. Patrick, A. W. Lawson, J. Chem. Phys., 22, 1492 (1954). <sup>5</sup> R. E. Howard, A. B. Lidiard, Disk. Farad. Soc., 23, 113 (1957). <sup>6</sup> S. R. de Groot, L'ef-Soret (North Holland), Amsterdam, 1945. <sup>7</sup> E. Schöpke, O. Stasiw, J. Teltow, Zs. phys. Chem., 197, 145 (1951). <sup>8</sup> А. Н. Мурина, Б. Г. Лурье, ЖФХ, 2, № 11, 2575 (1958). <sup>9</sup> K. Wierz, Phys. Zs., 44, 221 (1943).

Е. С. РУДАКОВ

О ВЗАИМОСВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 25 II 1959)

В рамках теории диэлектрической поляризации нельзя объяснить термодинамические свойства полярных жидкостей и, в частности, их влияние как растворителей на химические реакции, растворимость веществ, электропроводность ионов. Межмолекулярное поле жидкости, формирующееся в результате взаимодействия между зарядами соседних молекул, зависит от

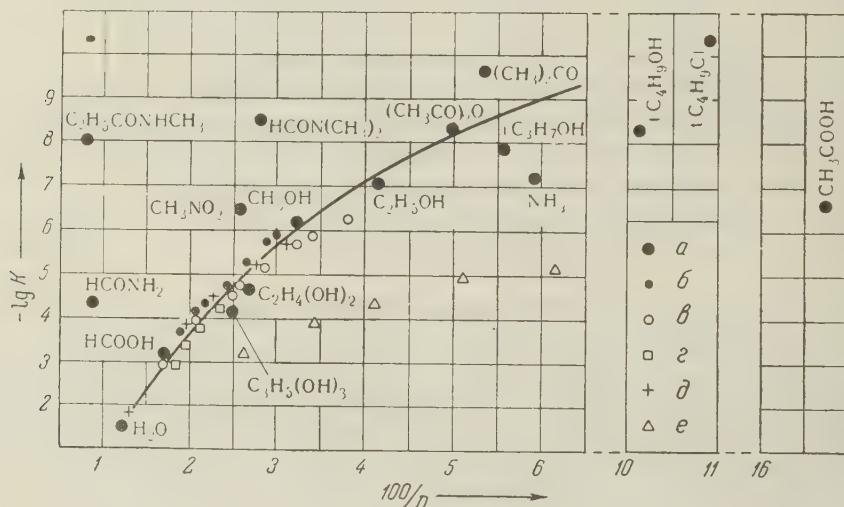


Рис. 1. Удельная скорость сольволиза  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  и диэлектрическая проницаемость растворителей, 25°. *a* — чистые растворители; *b* — система метанол — вода; *в* — система этанол — вода; *г* — система этиленгликоль — вода; *д* — система ацетон — вода, *е* — система диоксан — вода

реальной картины распределения и величины разделенных зарядов, но не от суммарного дипольного момента. Подчеркивая принципиальное различие между обычным диэлектрическим полем и полем микрозарядов, условно характеризуем последнее микродиэлектрической проницаемостью  $D_0$ .

Хотя прямую функциональную зависимость между  $D$ ,  $D_0$  и  $\mu$  установить не представляется возможным, естественно полагать, однако, что для жидкостей, относящихся к одному гомологическому ряду,  $D_0$  и  $D$  будут изменяться симбатно. Примем в качестве нормировочного условия, что в случае воды и нормальных спиртов, для которых  $\mu_0 = 1,6 - 1,7$ ,  $D_0 \approx D$ . Тогда, учитывая зависимость  $D$  от  $\mu$ , в случае  $\mu > \mu_0$  следует ожидать, что  $D > D_0$ , а при  $\mu < \mu_0$ , что  $D < D_0$ .

Рассмотрим закономерности, наблюдаемые при изучении кинетики мономолекулярного сольволиза третичного хлористого бутила (рис. 1, табл. 1).

Литературные данные (1—12) были взаимно сопоставлены и дополнены нашими измерениями в жидком  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  и его растворах в глицерине, этиленгликоле, бинарной смеси этиленгликоль-вода.

Линия, проходящая через воду и спирты (по определению для этих жидкостей  $D = D_0$ ) делит плоскость рис. 1 на две области: слева расположены

Таблица 1  
Ряд жидкостей в порядке уменьшения числа  $D_0$ , 25°

Жидкость	$D$	$D_0$ *	$-\lg K$ (сек $^{-1}$ )	Жидкость	$D$	$D_0$ *	$-\lg K$ (сек $^{-1}$ )
Гидрокись водород-да	87	(87)	—	Фурфурол	41,7	26	—
Гидроксид водород-од	78,5	(78)	$1,5 \pm 0,1^{**}$	Этиловый спирт	24,3	(24)	$7,05 \pm 0,05$
Гидроксилиамин	65	(65)	—	Аммиак	17	24	$7,26$
Гидроксид йод-органическая кис-тона	—	59	—	Этилендиамин	12,9	22	—
$\text{H}_3\text{COOH}$	—	58	—	Двуокись серы	12	22	—
Гидразин	56,1	(56)	$3,0 \pm 0,1$	Пропиловый спирт	20,1	(20)	—
Гидрокись селена	51,7	(52)	$3,3$	Изопропиловый спирт	18,3	20	7,8
Гидроксид ицерина	46	(46)	$4,1 \pm 0,2$	Метиламид пропионовой кислоты	166	20	$8,0 \pm 0,3$
Гидроксидрамид	40,1	43	$4,33$	Нитробензол	36,4	20	—
Гидрогликолик	109,5	42	—	Бутиловый спирт	19	(19)	—
Гидроиницистый водо-водород	37,7	39	$4,6 \pm 0,05$	Третичный бутиловый спирт	9,9	19	8,3
Гидроизонитрил	116	33	—	Уксусный ангидрид	2	19	8,32
Гидролитовый спирт	35	33	—	Диметилформамид	36,7	19	8,48
Гидрометан	31,5	(32)	6,10	Ацетон	19,1	15	$9,9 \pm 0,3^{**}$
Гидросусная кислота	—	30	—	Третичный хлористый бутил	9	14	$10,4 \pm 0,5$
Гидроксусная кислота	39	28	$6,5 \pm 0,1^{**}$	Диоксан	2,1	13	$10,8 \pm 0,5^{**}$
Гидросусная кислота	6	27	$6,67 \pm 0,05$	Газовая фаза	1,0	(1)	$19,5 \pm 2^{**}$

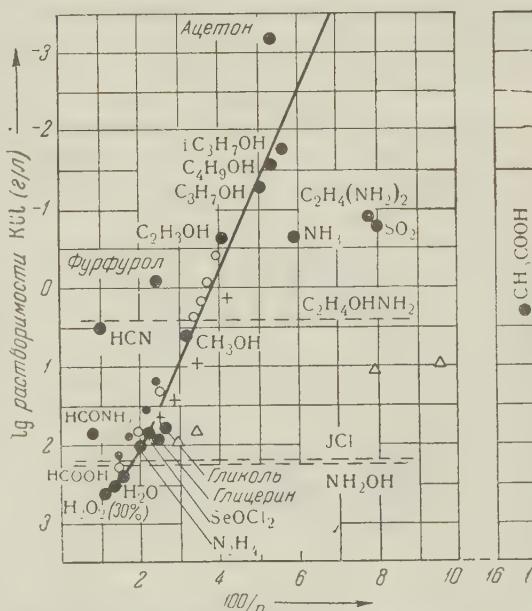
\* В скобках константы  $D_0$  сред, которые использовались при построении линий да — спирты.

\*\* Величины оценены по литературным данным с учетом температурных и концентрационных зависимостей.

ются среды, имеющие  $\mu > \mu_0$ , и справа  $\mu < \mu_0$ ; резко вправо отклоняется система диоксан — вода. Для определения числа  $D_0$  какой-либо жидкости, не лежащей на линии вода — спирты, достаточно провести горизонталь  $\lg K = \text{const}$  до пересечения с указанной линией, абсцисса точки пересечения равна  $100/D_0$ .

Аналогичный характер влияния среды на процессы в растворах наблюдается также при анализе: 1) скоростей дегидролиза некоторых галогенных алкилов, например  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ , реакции между ионами бромацетата и тиогипсулфата; 2) растворимости электролитов, например  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ; 3) растворимости неэлектролитов, например глицина, бензола, афталина; 4) распределения веществ (например  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ) между растворителями и газовой фазой; 5) поведения «постоянной» Писаржевского — Вайдена некоторых ионов, например иона  $\text{Cl}^-$ ; 6) электротяжущих сил цепей, например цепи  $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{HCl}$ , среда  $\text{AgCl} - \text{Ag}$ .

На рис. 3 показаны значения произведения ионной электропроводности  $\lambda^{-1} \text{м}^{-1}$  в случае наиболее широко исследованной



частицы — иона  $\text{Cl}^-$  в зависимости от чисел  $D$  и  $D_0$  (значения  $D_0$  отмечены на рис. 1 и 2). Видно, что при замене  $D$  на  $D_0$  разброс точек резко сокращается.

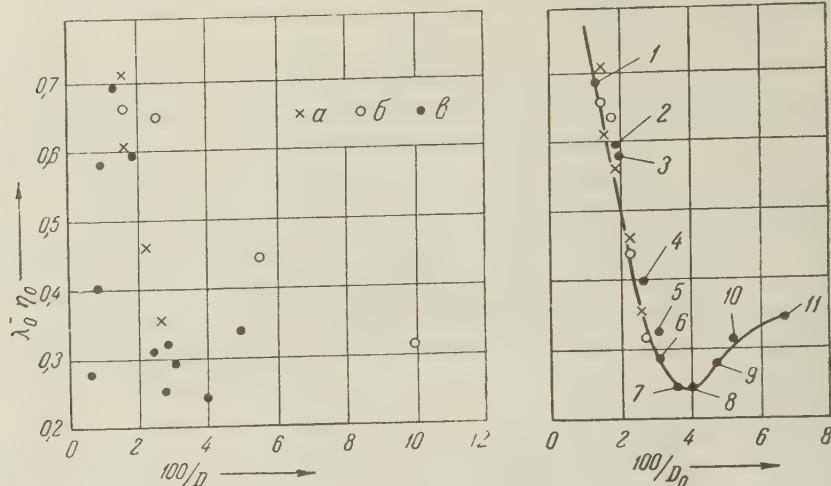


Рис. 3. Зависимость  $\lambda_0^{-} \gamma_0$  иона  $\text{Cl}^-$  от  $D_2$  и  $D_0$  по данным (18—25), 25°. *a* — система метанол — вода; *b* — система диоксан — вода; *c* — индивидуальные среды (по кривой): 1 — вода, 2 — гидразин, 3 — формамид, 4 — цианистый водород, 5 — ацетонитрил, 6 — метанол, 7 — нитрометан, 8 — этанол, 9 — метиламид пропионовой кислоты, 10 — нитробензол, 11 — ацетон

и зависимость приобретает определенный вид:  $\pi \lambda_0^{-} \gamma_0$  быстро снижается при уменьшении  $D_0$  до минимума при  $D_0 = 25$ .

Подобие некоторых графиков типа эффекта среды —  $1/D$  выполняется не столько хорошо, что если отложить один эффект среды в зависимости от другого, получаются не имеющие каких либо существенных отклонений зависимости, охватывающие широкий диапазон индивидуальных и двойных сред с совершенно разными химическими свойствами (рис. 4).

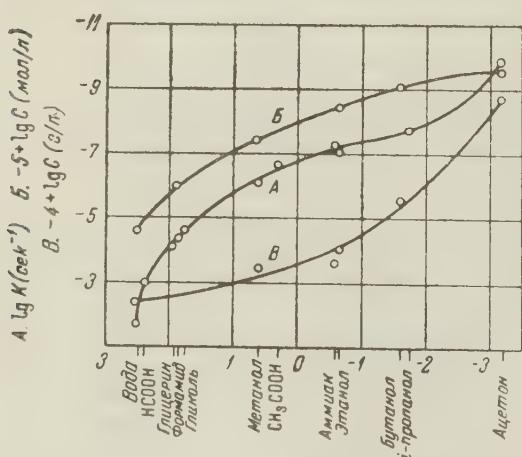


Рис. 4. Взаимосвязи между некоторыми эффектами среды, 25°. По оси абсцисс — растворимость  $\text{KCl}$   $\lg C$  (г/л): *A* — удельная скорость сольволиза  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$   $\lg K$  (сек $^{-1}$ ); *B* — растворимость глицина  $(^{18}) - 5 + \lg C$  (моль/л); *C* — растворимость  $\text{NaF}$   $(^{18}) - 4 + \lg C$  (г/л)

Каждое из рассмотренных выше явлений дает возможность независимо найти значения  $D_0$ . Так например, при 25° получено:

1060

$$D_0 = 4,3 \cdot \frac{T_{\text{кип}}^{1/2}}{M} \pm 10\%$$

при  $D_0 > 17$

включает абсолютную температуру кипения, плотность  $\rho$  молекулярный вес  $M$  чистой жидкости.

Каждое из рассмотренных выше явлений дает возможность независимо

Уксусная кислота	$D_0 = 29; 26; 28$	$D = 6;$
Формамид	$D_0 = 53; 42; 45; 42;$	$D = 109,5;$
Цианистый водород	$D_0 = 27; 31; 35;$	$D = 116;$
Ацетон	$D_0 = 16; 15; 15; 15; 15;$	$D = 19,1;$
Система диоксан—вода (30 вес. %)	$D_0 = 36; 36; 38; 37;$	$D = 17,7.$

вые числа в этих рядах рассчитаны по формуле (1), остальные значения дены из графиков эффект среды —  $100/D$ . Эти числа позволяют судить о масштабе отклонений, которые связаны с приближенным характером распространенных выше зависимостей. Средние значения  $D_0$  приведены в табл. 1. Вопрос о параллелизме между диэлектрической проницаемостью и различными физико-химическими характеристиками жидкостей неоднократно упоминался в литературе. В этой связи выполнялись теоретические расчеты, выдвигались «правила», устанавливались линейные соотношения. Так например, формула Керквуда для коэффициента активности жесткого диполя менялась к кинетике сольволиза галоидных алкилов (1), уравнение — к реакции между ионами (14) и к растворимости солей (15), правила Семенченко — к растворимости  $KCl$  и других веществ (16). Ни в одном из этих явлений, однако, нет никакого общего параллелизма между диэлектрической проницаемостью и эффектами среды. В этом можно легко убедиться, и рассмотреть соответствующие данные для таких растворителей, как диоксан — водные растворы, формамид и др. Получающиеся отклонения уже обращали на себя внимание многих исследователей (12), однако их связывали обычно с такими вторичными эффектами, как образование химических соединений, специфическая сольватация, ассоциация, полимолекулярность реакций. Нам кажется, что указанные «несоответствия» обусловлены особенностю исходного положения о параллелизме между термодинамическими свойствами среды и диэлектрической проницаемостью.

Используя найденные закономерности, можно определить относительные эффективности разных растворителей в различных процессах, а в ряде случаев предсказать численные значения еще не изученных эффектов. С другой стороны, и это нам кажется более существенным, установление факта боковой внутренней взаимосвязи между явлениями в растворах указывает возможность рассмотреть вопрос о влиянии среды на различные физико-химические процессы в растворах с единой точки зрения.

Выражаю глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР В. В. Воеводину и акад. М. И. Кабачнику за интерес к работе и обсуждения ее.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт нефтехимических процессов

Поступило  
16 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 E. D. Hughes, J. Chem. Soc., 1935, 255.
- 2 B. D. Vreagley, G. B. Kislevsky, C. H. Stauffer, J. Am. Chem. Soc., 58, 43 (1936).
- 3 L. C. Bannan, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., 1937, 1187; 1940, 935.
- 4 A. R. Olson, S. Halford, J. Am. Chem. Soc., 59, 2644 (1937).
- 5 W. Kokoski, H. Thomas, R. D. Fowle, J. Am. Chem. Soc., 63, 2451 (1941).
- 6 Г. С. Маркова, И. Шатенштейн, ДАН, 35, 73 (1942).
- 7 C. G. Swain, S. D. Ross, J. Chem. Soc., 68, 658 (1946).
- 8 E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 845 (1948).
- 9 W. H. Соррер, F. Spieth, A. R. Olson, J. Am. Chem. Soc., 76, 6248 (1954).
- 10 C. E. Boozer, J. D. Robinson et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 3428 (1956).
- 11 A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 77, 2770 (1955).
- 12 S. D. Ross, M. M. Labes, J. Am. Chem. Soc., 79, 4155 (1957).
- 13 Seidell, Solubilities, 1, 2, N. Y., 1940; A. Seidell, W. F. Linke, Solubilities, N. Y., 1951.
- 14 V. K. La-Meg, M. E. Кампег, J. Am. Chem. Soc., 57, 1 (1935).
- 15 T. W. Davis, J. E. Ricci, C. G. Sauter, J. Am. Chem. Soc., 61, 3274 (1939).
- 16 М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, М., 1956.
- 17 С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных отностей реакций, ИЛ, 1948.
- 18 Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., 1956.
- 19 P. Walden, Elektrochemie nich'wasseriger Lösungen, Leipzig, 1924.
- 20 Л. Одрит, Я. Клейнберг, Неводные растворители, М., 1955.
- 21 R. Dawson, C. Berger, J. Am. Chem. Soc., 79, 4269 (1957).
- 22 B. B. Owen, W. Waters, J. Am. Chem. Soc., 60, 2371 (1938).
- 23 L. G. Longsworth, A. MacInnes, J. Phys. Chem., 43, 239 (1939).
- 24 P. Walden, E. I. Birr, J. Phys. Chem., 63, 321 (1933).
- 25 L. R. Dawson, R. H. Graves, P. G. Seav, J. Am. Chem. Soc., 79, 298 (1957).

П. Я. СИВЕР

## ВЗАЙМОВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПОТОКОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 21 III 1959)

В последние годы внимание исследователей привлекает изучение диффузии в многокомпонентных системах<sup>(1-5)</sup>.

Из современной теории диффузии<sup>(6, 7)</sup> известно, что в многокомпонентной системе наблюдается взаимное влияние диффузионных потоков: диф

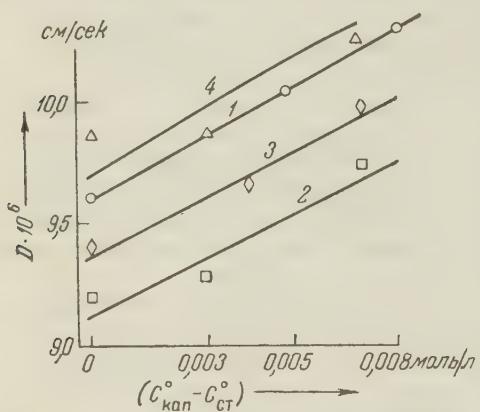


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии от градиента концентрации.  $C_{\text{кап}}^0 = 0,025 \text{ M}$  фосфата. Содержание неэлектролита в системе: 1 — 0,1 M глюкозы, 2 — 0,1 M глицерина, 3 — 0,1 M лактозы, 4 — 0,1 M мочевины

взаимодействия диффузионных потоков<sup>(9)</sup>, пытавшихся выяснить такое взаимодействие потоков для систем с двумя электролитами (вода — электролит 1 — электролит 2), решено было, используя радиоактивные изотопы, изучить взаимное влияние диффузионных потоков на примере одновременной диффузии иона дифосфата меченого и немеченого ( $\text{HP}^{32}\text{O}^{2-}$  и  $\text{HP}^{31}\text{O}^{2-}$ ) (в системе вода — двузамещенный фосфат натрия — неэлектролит).

В предыдущей работе автора были измерены коэффициенты самодиффузии иона дифосфата в различных системах: вода — дифосфат натрия — неэлектролит. В качестве неэлектролита были взяты мочевина, глюкоза и лактоза. Для исследования сначала готовились растворы при неизменной концентрации (0,05M) дифосфата и переменной концентрации неэлектролита, а затем при постоянной концентрации (0,1M) неэлектролита и различных концентрациях дифосфата. Коэффициент самодиффузии

диффузионный поток каждого компонента системы должен влиять на диффузионные потоки остальных компонентов, и, наоборот, все прямые потоки должны оказывать влияние на диффузионный поток каждого отдельного компонента.

В самом факте взаимного влияния диффузионных потоков можно не сомневаться, но о количественной стороне этого взаимного влияния известно очень мало<sup>(8-10)</sup>. Между тем, выяснение количественной стороны явления взаимного влияния диффузионных потоков представляет большой теоретический и практический интерес для ряда наук, особенно для физической химии и физиологии.

Настоящая работа предпринята для количественного выяснения

енного иона дифосфата в растворах определялся методом открытого капилляра, подробно описанным в литературе<sup>(11, 12)</sup>. Методика предыдущей работы была сохранена и в наст- щем исследовании, но в время, как в первой работе для измерения коэффициен- та самодиффузии в каждом капилляре и стакане были одинаковые концентрации электролита и неэлектролита, в данном исследовании при измерении коэффициента диффузии меченого иона дифосфата создавался также градиент концентрации меченого фосфата между капилляром и стаканом. Концентрация неэлектролита в капилляре и стаканах всегда поддерживалась одинаковой. Для изучения были взяты те же самые растворы, что и в первой работе, но была дополнитель- но исследована система глюкоза — дифосфат натрия — глицерин.

Идея работы заключалась

том, что создаваемый градиент концентрации немеченого фосфата между капилляром и стаканом постепенно в ряде опытов изменялся, приближаясь к нулю. Это, с одной стороны, давало возможность вы-

яснить, как диффузионный поток немеченого фосфата влиял на поток меченого фосфата, с другой же стороны, экстраполируя значения коэффициента диффузии меченого фосфата при различных градиентах концентрации немеченого фосфата на нуль, мы должны были получить значения коэффициента самодиффузии. Этую идею автор заимствовал из работы И. Р. Кричевского и Ю. В. Цеханской<sup>(12)</sup>.

Все опыты были проведены при 25°. Постоянство температуры достигалось в пределах  $\pm 0,05^\circ$ . Продолжительность опытов составляла от 30 до 48 час. Радиоактивность растворов измеряли при помощи торцовой трубы с толщиной слюды 15—20  $\mu$  на приборе «Б», точно так же, как и в<sup>(10)</sup>.

коэффициент диффузии меченого электролита вычисляли по уравнению<sup>(12)</sup>

$$\frac{C_k^0 - C_k}{C_k^0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 D t \pi^2}{4 L^2} \right], \quad (1)$$



Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от градиента концентрации.  $C_k^0 = 0,05 \text{ M}$  фосфата. Содержание неэлектролита в системе: 1 — 0,025 M глюкозы, 2 — 0,05 M глюкозы, 3 — 0,075 M глюкозы, 4 — 0,1 M мочевины, 5 — 0,15 M мочевины

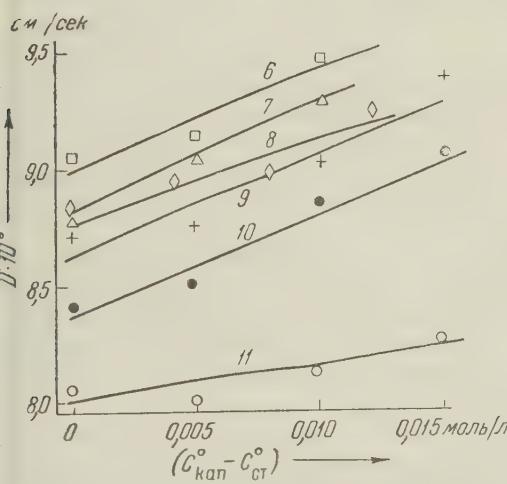


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от градиента концентрации.  $C_k^0 = 0,05 \text{ M}$  фосфата. Содержание неэлектролита в системе: 6 — 0,025 M глицерина, 7 — 0,05 M глицерина, 8 — 0,075 M глицерина, 9 — 0,1 M глицерина, 10 — 0,25 M лактозы, 11 — 0,5 M лактозы

коэффициент диффузии меченого электролита вычисляли по уравнению<sup>(12)</sup>

где  $D$  — коэффициент диффузии ( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ),  $C_k$  — активность раствор в капилляре по окончании диффузии,  $C_k^0$  — начальная активность раствор в капилляре до диффузии,  $L$  — длина капилляра (см),  $t$  — период опыта (сек).

Погрешность приведенных данных для значений константы диффузии составляла до  $\pm 2\%$ .

Измерения коэффициента диффузии иона немеченого фосфата не производили, но, учитывая, что мы работали с разбавленными растворами, можно предполагать, что этот коэффициент не должен заметным образом отличаться от коэффициента диффузии меченого фосфата (13). Результаты всех опытов представлены на рис. 1—4 в виде графиков зависимости коэффициента диффузии меченого фосфата от значения градиента концентрации немеченого фосфата.

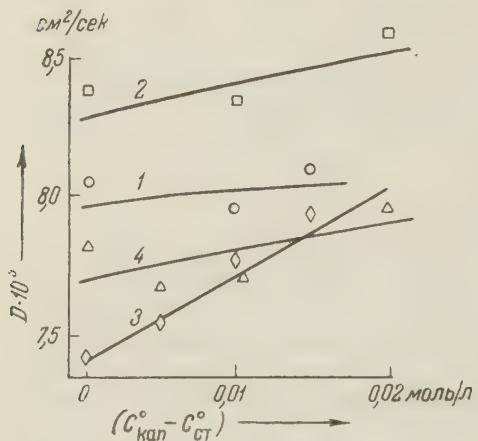


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от градиента концентрации  $C_k^0 = 0,1 M$  фосфата. Содержание ненеэлектролита в системе: 1 —  $0,1 M$  глюкозы, 2 —  $0,1 M$  глицерина, 3 —  $0,1 M$  лактозы, 4 —  $0,1 M$  мочевины

пределы погрешности измерений, между коэффициентом диффузии меченого иона и градиентом концентрации немеченого фосфата. Эта зависимость носит почти линейный характер, что облегчает экстраполяцию на градиент концентрации, равный нулю. Экстраполированное значение совпадает со значением коэффициента самодиффузии, измеренного в предыдущей работе.

По закону Фика в первом приближении коэффициент диффузии пропорционален градиенту концентрации. Поэтому наблюдаемая линейная зависимость, между коэффициентом диффузии меченого фосфат-иона и градиентом концентрации немеченого фосфат-иона, означает, что диффузионный поток меченого фосфата линейно зависит (возрастает) от диффузионного потока немеченого фосфата.

Эта линейная зависимость коэффициента диффузии на единицу градиента перепада концентрации (моль/л) в среднем составляет около 65—75%, т. е., если между капилляром и стаканом был бы градиент концентрации в 1 моль/л, то коэффициент диффузии увеличился бы почти в 1,5 раза.

Все опыты были проведены при одинаковом направлении диффузионных потоков, и в этом случае наблюдалось усиление потока меченого иона потоком немеченого фосфата. Большой интерес представляет случай, когда при диффузии диффузионные потоки являются встречными. В этом случае, согласно теории Онзангера, следует ожидать уменьшения диффузионного потока меченого фосфата.

Такие измерения автор сейчас проводит.

На рис. 2 и 3 показаны кривые зависимости коэффициента диффузии от значения градиента концентрации между растворами в капилляре и стакане при концентрации  $0,05 M$  немеченого фосфата в капилляре и постоянной концентрации неэлектролита (одинаковая в капилляре и стакане).

На рис. 1 и 4 приведены такие же кривые, только при концентрациях  $0,025 M$  и  $0,1 M$  фосфата в капилляре.

Во всех случаях наблюдается зависимость, далеко выходящая за пределы погрешности измерений, между коэффициентом диффузии меченого иона и градиентом концентрации немеченого фосфата. Эта зависимость носит почти линейный характер, что облегчает экстраполяцию на градиент концентрации, равный нулю. Экстраполированное значение совпадает со значением коэффициента самодиффузии, измеренного в предыдущей работе.

По закону Фика в первом приближении коэффициент диффузии пропорционален градиенту концентрации. Поэтому наблюдаемая линейная зависимость, между коэффициентом диффузии меченого фосфат-иона и градиентом концентрации немеченого фосфат-иона, означает, что диффузионный поток меченого фосфата линейно зависит (возрастает) от диффузионного потока немеченого фосфата.

Эта линейная зависимость коэффициента диффузии на единицу градиента перепада концентрации (моль/л) в среднем составляет около 65—75%, т. е., если между капилляром и стаканом был бы градиент концентрации в 1 моль/л, то коэффициент диффузии увеличился бы почти в 1,5 раза.

Все опыты были проведены при одинаковом направлении диффузионных потоков, и в этом случае наблюдалось усиление потока меченого иона потоком немеченого фосфата. Большой интерес представляет случай, когда при диффузии диффузионные потоки являются встречными. В этом случае, согласно теории Онзангера, следует ожидать уменьшения диффузионного потока меченого фосфата.

Такие измерения автор сейчас проводит.

Выражаю глубокую благодарность проф. И. Р. Кричевскому за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

Черновицкий государственный  
медицинский институт

Поступило  
14 III 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. E. Weig, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **80**, № 2, 302 (1958). <sup>2</sup> M. Dole, Chem. Phys., **25**, № 5, 1082 (1956). <sup>3</sup> P. J. Dunlop, J. Phys. Chem., **61**, № 12, 1619 (1957). <sup>4</sup> J. M. Greeth, L. J. Gosting, J. Phys. Chem., **62**, № 1, 58 (1958). <sup>5</sup> А. Маринин, ЖФХ, **32**, № 5, 1068 (1958). <sup>6</sup> К. Дембиг, Термодинамика ционарных необратимых процессов, М., 1954. <sup>7</sup> S. R. Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. <sup>8</sup> R. L. Baldwin, P. J. Dunlop, J. Gosting, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5235 (1955). <sup>9</sup> P. J. Dunlop, L. J. Gosting, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5238 (1955). <sup>10</sup> H. Fryita, L. J. Gosting, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1099 (1956). <sup>11</sup> H. E. Burkell, J. W. Spinks, Can. J. Chem., **31** (1952). <sup>12</sup> И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, ЖФХ, **30**, 2315 (1956). <sup>13</sup> W. A. Johnson, A. L. Babb, J. Phys. Chem., **60**, № 1, 14 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. СМИРНОВ и Н. Я. ЧУКРЕЕВ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ  
 $\text{Be}^+/\text{Be}^{++}$  В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IV 1959)

В наших предыдущих работах (1, 2) было установлено, что в хлоридных расплавах, находящихся в контакте с металлическим бериллием наряду с ионами  $\text{Be}^{++}$  имеются также ионы  $\text{Be}^+$ . Найдено выражение для температурной зависимости константы равновесия реакции  $\text{Be}_{(\text{распл.})}^{++} + \text{Be}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{Be}_{(\text{распл.})}^+$  в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащей до 1,15% Be. Работа была продолжена с целью определения величины  $E_{\text{Be/Be}^+}^0$ ,  $E_{\text{Be/Be}^{++}}^0$  и  $E_{\text{Be}^+/\text{Be}^{++}}^0$  в соответствующих термодинамических уравнениях для равновесного потенциала бериллия относительно одно- и двухвалентных ионов и окислительно-восстановительного потенциала системы  $\text{Be}^+/\text{Be}^{++}$  в солевых расплавах.

Работа сводилась к измерению в интервале температур 380—940° равновесных потенциалов металлического бериллия двух сортов. Один из них содержал 99,6% Be; 0,3% C; 0,05% Al; 0,03% Fe; 0,01% Mn и менее 0,01% щелочных и щелочноземельных металлов. Другой имел 99,84% Be; 0,045% Si; 0,02% Ni; 0,02% Fe и около 0,02% щелочных щелочноземельных металлов. В качестве электролита служила расплавленная эвтектическая смесь хлоридов лития и калия, содержащая 0,023; 0,169 или 1,13% Be.

Опыты проводили с ячейкой, устройство которой изображено схематически на рис. 1. Электролит помещали в тигель из окиси бериллия, находящийся в герметически закрытой кварцевой пробирке, газовое пространство которой было заполнено аргоном. Потенциалы бериллиевых электродов измеряли высокомным потенциометром относительно хлорного электрода. Температуру ячейки определяли с помощью хромель-алюмелевой термопары, погруженной в солевой расплав. Ячейка нагревалась в массивном металлическом блоке в электрической печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры, которая поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах  $\pm 1,5^\circ$ . За достоверные значения э. д. с. брали такие, которые менялись за час не более чем на один милливольт.

Результаты измерений представлены графически на рис. 2, показывающим как меняется э. д. с. ячейки  $\text{Be/BeCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl/Cl}_2\text{C}$  с температурой. Экспериментальные точки в исследованных интервалах температур складываются на прямые, которые описываются эмпирическими уравнениями

для расплава с 0,023% Be  $E_1 = 2,637 - 2,36 \cdot 10^{-4} T \pm 0,006$  в.

для расплава с 0,169% Be  $E_2 = 2,658 - 3,56 \cdot 10^{-4} T \pm 0,005$  в.

для расплава с 1,13% Be  $E_3 = 2,703 - 4,97 \cdot 10^{-4} T \pm 0,008$  в.

В измеряемую величину э. д. с. наряду с электрохимической разностью потенциалов входит обратная ей по знаку термо-э. д. с. между угольными

мolibденовым токоподводами к хлорному и бериллиевому электродам яйки:  $E_t = (-0,0076 + 0,174 \cdot 10^{-4} \cdot T) \pm 0,001$  в (3). Исключив ее, получаем величины равновесного потенциала бериллиевого электрода относительно хлорного электрода сравнения:

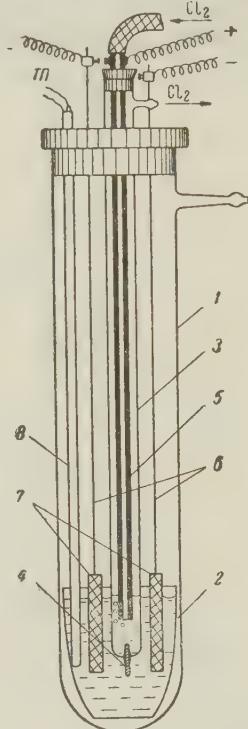
$$E_1 = -2,629 + 2,19 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,007 \text{ в},$$

$$E_2 = -2,650 + 3,39 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,006 \text{ в},$$

$$E_3 = -2,695 + 4,80 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,009 \text{ в}.$$

На рис. 3 приведены изотермы равновесного потенциала бериллиевого электрода ( $E = \lg [Be]$ ), численные из экспериментальных данных. По линии изотерм можно судить о средней валентности ионов бериллия в расплаве, находящимся в контакте с металлом при соответствующих температурах. Она равна 1,96 при 700° К; 1,85 при 800° К; 1,77 при 900° К; 1,70 при 1000° К; 1,67 при 1100° К и 1,61 при 1200° К. Это подтверждает, наряду с ионами  $Be^{++}$  в расплаве находятся же ионы  $Be^+$ , доля которых возрастает с температурой.

1. Ячейка: 1 — кварцевая пробирка; 2 — тигель из асбеста; 3 — кварцевая пробирка; 4 — асбестовая диафрагма; 5 — угольная трубка (хлорный электрод); 6 — молибденовые токоподводы; 7 — бериллиевые электроды; 8 — термопара



Зная температурную зависимость константы равновесия реакции:  $Be_t + Be_{(распл)}^{++} \rightleftharpoons 2Be_{(распл)}^+$ :  $\lg k = 2,36 - \frac{14004}{T}$ , можно рассчитать мольно-

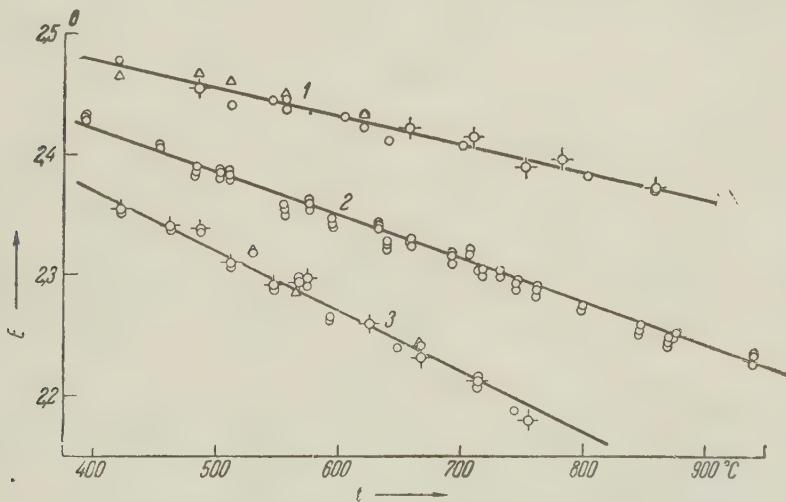


Рис. 2. Температурная зависимость э. д. с. ячейки:  $Be/BeCl_2, LiCl, KCl/Cl_2$  с 0,025% Be (кривая 1), 0,169% Be (кривая 2) и 1,13% Be (кривая 3) в электролите

левые концентрации ионов  $[Be^+]$  и  $[Be^{++}]$  в расплаве при разных температурах  $[Be^+] = \frac{V \sqrt{k(k+4[Be]) - k}}{2[Be]}$  и  $[Be^{++}] = [Be] - [Be^+]$ , где  $[Be] =$

мольно-долевая концентрация берилля в расплаве, определяемая аналитически. При равновесии потенциал бериллиевого электрода относительно одновалентных ионов равен его потенциальному относительно двухвалентных ионов и окислительно-восстановительному потенциальному системы  $\text{Be}^+/\text{Be}^{2+}$ .

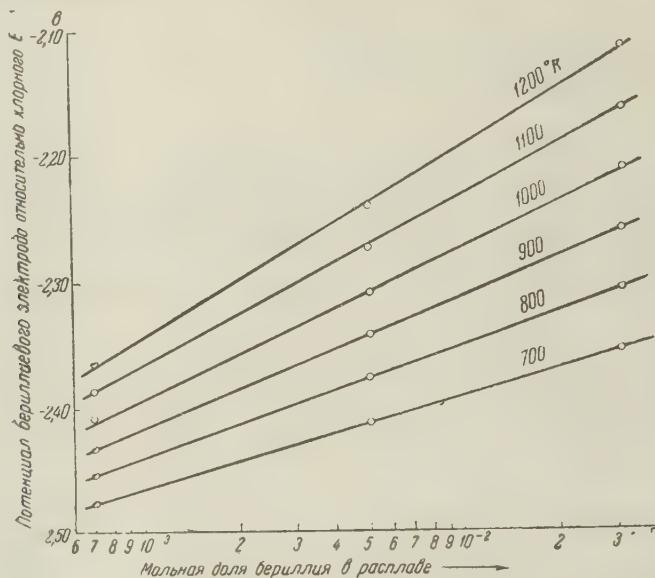


Рис. 3. Изотермы потенциала бериллиевого электрода

В табл. 1 приведены результаты расчетов в интервале температур 700—1200°К для расплавов с разным содержанием берилля.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{K}$	$h$	$[\text{Be}^+]$	$[\text{Be}^{2+}]$	$E$	$E^\circ \text{Be/Be}^+$	$E^\circ \text{Be/Be}^{2+}$
---------------------	-----	-----------------	--------------------	-----	--------------------------	-----------------------------

Расплав с 0,023% Be

700	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-4}$	-2,476	-1,928	-2,251
800	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-4}$	-2,454	-1,887	-2,186
900	$8,15 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	-2,432	-1,834	-2,109
1000	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	-2,410	-1,767	-2,019
1100	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	-2,388	-1,694	-1,921
1200	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	-2,366	-1,607	-1,844

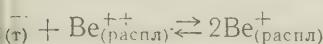
Расплав с 0,169% Be

700	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	-2,413	-1,930	-2,252
800	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	-2,379	-1,892	-2,191
900	$8,15 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$	-2,345	-1,850	-2,126
1000	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	-2,311	-1,801	-2,052
1100	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	-2,277	-1,743	-1,972
1200	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$4,23 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$	-2,243	-1,678	-1,883

Расплав с 1,13% Be

700	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-2}$	-2,359	-1,934	-2,257
800	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$	-2,311	-1,893	-2,192
900	$8,15 \cdot 10^{-4}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	-2,263	-1,850	-2,126
1000	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	-2,215	-1,905	-2,057
1100	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	-2,167	-1,755	-1,985
1200	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	-2,119	-1,702	-1,908

Найденная температурная зависимость  $E_{\text{Be}/\text{Be}^+}^0$  и  $E_{\text{Be}/\text{Be}^{++}}^0$  для трех ледованных концентраций в расплаве представлена графически на рис. 4. Как видно, хорошая сходимость результатов наблюдается ниже 900°К. И более высоких температурах они значительно расходятся. По-видимому, это обусловлено отчасти тем, что здесь начинают заметным образом сказываться расхождения между аналитически определяемой нами концентрацией бериллия в леденой до комнатной температуры солевой смеси фактически большей его концентрацией в расплаве и высоких температурах счет растворения металла по реакции:



В интервале 700—900°К температурную зависимость  $E_{\text{Be}/\text{Be}^+}$  и  $E_{\text{Be}/\text{Be}^{++}}$  можно изразить эмпирическими выражениями:

$$E_{\text{Be}/\text{Be}^+}^0 = (-2,212 + 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ в.}$$

$$E_{\text{Be}/\text{Be}^{++}}^0 = (-2,702 + 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ в.}$$

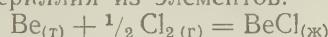
Из найденных выражений для температурной зависимости указанных выше величин получаем выражение для постоянной в термодинамическом равнении окислительно-восстановительного потенциала системы  $\text{Be}^+ / \text{Be}^{++}$  в расплаве хлоридов щелочных металлов:

$$E_{\text{Be}^+/ \text{Be}^{++}}^0 = (-3,192 + 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ в.}$$

Из величины  $E_{\text{Be}/\text{Be}^+}^0$  можно рассчитать напряжение разложения расплавленногоmonoхлорида бериллия, если предположить, что его растворы в расплаве хлоридов щелочных металлов ведут себя как идеальные во всем интервале концентраций вплоть до чистой соли:

$$E_{\text{BeCl}(\text{ж})} = (2,212 - 3,4 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ в.}$$

Отсюда изменение изобарного потенциала при реакции образования жидкого monoхлорида бериллия из элементов:



$$\Delta Z = -51000 + 7,8 \cdot T \text{ кал/моль.}$$

Таким образом, стандартные величины теплоты образования из элементов энтропии жидкого monoхлорида бериллия разны:

$\Delta H_{\text{BeCl}(\text{ж})} = -51000 \text{ кал/моль}$  и  $S_{\text{BeCl}(\text{ж})} = 21,2 \text{ кал/град \cdot моль}$  последняя величина вычислена из изменения энтропии указанной выше реакции на основании литературных данных для энтропии бериллия и хлора).

Институт электрохимии

Уральского филиала Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, ЖФХ, 32, 2165 (1958). <sup>2</sup> М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, Журн. неорг. хим., 4, № 11 (1959). <sup>3</sup> М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский, ЖФХ, 31, 802 (1958).

Поступило  
13 IV 1959

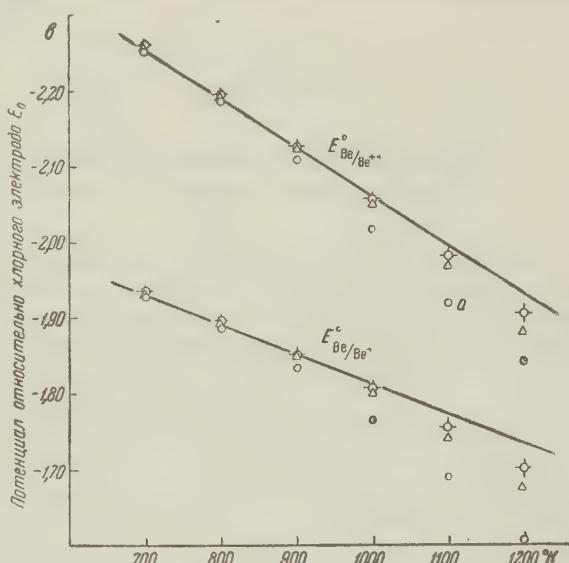


Рис. 4. Температурная зависимость величин  $E_{\text{Be}/\text{Be}^+}^0$  и  $E_{\text{Be}/\text{Be}^{++}}^0$ ; *a* — расплав с 0,023, *b* — с 0,169 и *c* — с 0,113% Be

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. ХОДАКОВ и академик П.А. РЕБИНДЕР

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ КВАРЦА  
И ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЖИДКОСТЕЙ НА ЭТОГО ПРОЦЕСС**

Тонкое диспергирование разнообразных твердых тел, таких как кварц, цемент, известняк и другие, значительно облегчается в результате адсорбции различных поверхностно-активных веществ как при сухом, так и при мокром помоле (1-11). Эффективность действия поверхностно-активных веществ резко зависит от их природы, условий диспергирования, свойств твердого тела и его дисперсности. Однако обычно зависимость эффективности действия поверхностно-активных сред от дисперсности твердых тел не принималась во внимание и поэтому в оценке адсорбционных эффектов наблюдались значительные расхождения. Кроме того, совершенно недостаточно исследована роль жидких сред при диспергировании твердых тел, в частности кварца, в области высокой дисперсности, что во многом определяется трудностями диспергирования и дисперсионного анализа таких систем (12).

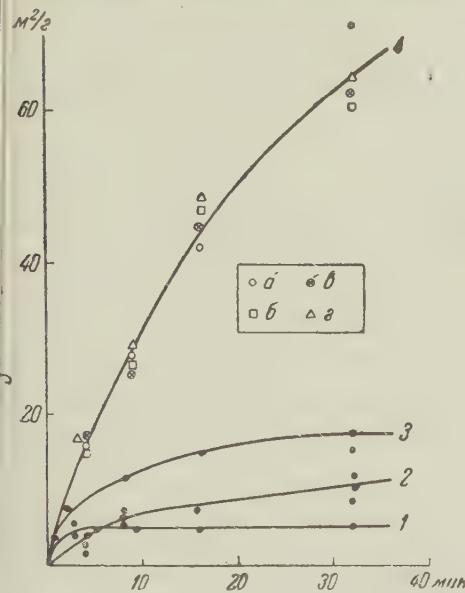
Нами изучалось влияние добавок ацетона, этилового спирта, воды, бензола и некоторых других веществ на процесс диспергирования кварцевого песка. Измельчение производилось в лабораторной вибромельнице (13), а определение дисперсности — посредством измерения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота (14) с помощью специально сконструированного прибора (15).

Как показывают экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2, помолы кварцевого песка с 40—80 % воды (от веса кварца) приводят к многократному увеличению удельной поверхности по сравнению с сухим помолом. При этом роль добавок воды возрастает с увеличением продолжительности диспергирования. Так, скорость диспергирования сравнительно крупных частиц при продолжительности измельчения менее 2 мин. мало изменяется от присутствия воды. При более длительном измельчении рост удельной поверхности при сухом диспергировании прекращается, а в водной среде скорость диспергирования остается значительной даже для очень тонких порошков с удельной поверхностью 60—70 м<sup>2</sup>/г.

Удельная поверхность порошков, измельченных всухую, достигает максимума, равного примерно 10 м<sup>2</sup>/г, и при дальнейшем увеличении продолжительности диспергирования либо не растет, либо даже уменьшается. Оказалось, что кратковременный, в течение 10—30 сек., помол таких порошков совместно с 40 % или более воды приводит к резкому увеличению их удельной поверхности, которое намного превышает ожидаемый прирост за время такого дополнительного измельчения. Самопроизвольного же увеличения удельной поверхности порошков кварца сухого помола не наблюдалось даже при очень длительных периодах содержания их в воде.

Увеличение удельной поверхности при кратковременном помоле в воде имеет место и для порошков, полученных диспергированием кварцевого песка с малыми добавками воды (до 4 % от веса кварца), а также с ацетоном, спиртом и бензолом. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1 и 2, показывают, что кинетика роста удельной поверхности порошков

кварца при диспергировании этими добавками (без кратковременного помола в воде) мало отличается от кинетики сухого диспергирования. вместе с тем, кратковременный помол таких порошков в воде приводит к увеличению удельной поверхности примерно в 3—5 раз.



с. 1. Диспергирование кварцевого песка гирационной мельнице с амплитудой 4 мм: 1 — сухое без дезагрегации, 2 — в ацетоне, 3 — сухое (дезагрегация), 4 — в воде (a) и в бензоле, 5 — в ацетоне (b) и спирте (c) с последующей дезагрегацией в воде

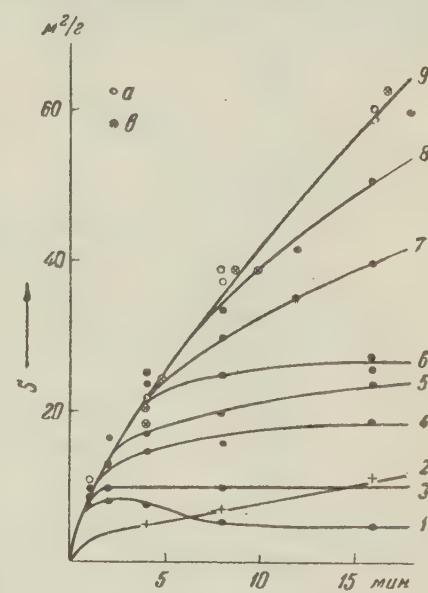


Рис. 2. Диспергирование кварцевого песка в гирационной мельнице с амплитудой 5 мм: 1 — сухое без дезагрегации, 2 — с 0,04% воды, 3 — с 0,2% воды, 4 — с 0,4% воды, 5 — с 1,2% воды, 6 — с 80% ацетона, 7 — с 8% ацетона, 8 — с 0,4% воды и дезагрегацией, 9 — с 8% ацетона и дезагрегацией (a) и с 8% ацетона с дезагрегацией (b)

Полученные данные можно объяснить удивительным явлением образования в процессе измельчения довольно плотных, но сравнительно мало-врочных совокупностей из частиц, между которыми заполнены все более мелкими частицами. Вследствие такой плотной упаковки большая часть внутренней поверхности агрегатов становится недоступной для адсорбции молекул азота. Большинством методов дисперсионного анализа, кроме таких, как рентгеновский, подобные агрегаты воспринимаются как отдельные частицы соответственно большей крупности. Применение же в рассматриваемом случае рентгеновского метода не дает положительных результатов в связи с недостаточно малыми размерами первичных частиц с их аморфизацией (16).

Эффекты плотного слипания частиц проявляются в известной степени обратимыми. Так, плотное слипание частиц наблюдалось и в тех случаях, когда высокодисперсный кварцевый порошок, предварительно измельченный в водной среде и затем высушенный, вновь

образует довольно плотные, но сравнительно мало-врочные совокупности из частиц, между которыми заполнены все более мелкими частицами.

Таблица 1  
Уменьшение удельной поверхности высокодисперсного кварцевого порошка в процессе дальнейшего «помола»

Среда	Продолжит. до- полн. «помола» мин.	Удельн. поверхн., м²/г	
		исходн. матер.	после до- полн. «по- мола»
Всухую	16	58	28
1,2% воды	16	58	32
2,5% воды	16	58	34
5,0% воды	16	58	35
50,0% воды	16	60	140
Всухую	20	74	22
33% ацетона	20	74	40

подвергнут сухому измельчению. Значительное уменьшение удельной поверхности отмечено и при помоле порошков с ацетоном и небольшим количеством воды (табл. 1). Полученные таким способом агрегаты также легк разрушаются кратковременным домолом в воде с достижением исходно или более высокой дисперсности.

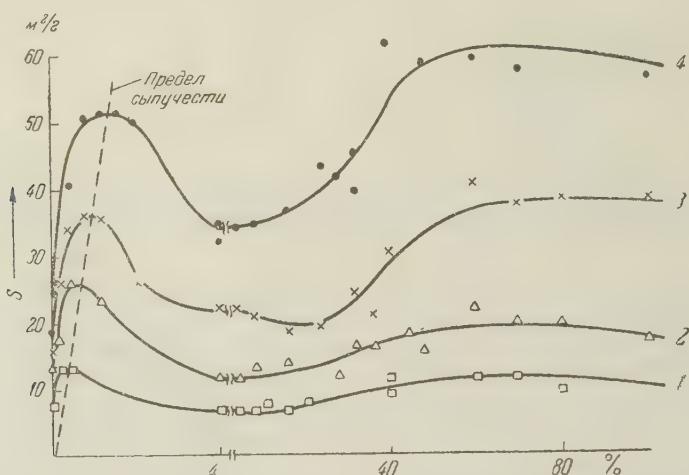


Рис. 3. Зависимость эффективности измельчения кварцевого песка от содержания воды. Время диспергирования: 1 — 2 мин., 2 — 4 мин., 3 — 8 мин., 4 — 16 мин.

Приведенные на рис. 2 и 3 данные по измельчению кварцевого песка с различными добавками воды указывают на очень сильное влияние влажности порошка на эффективность диспергирования. Так, уже при очень малой влажности, равной 0,04 %, эффективность диспергирования заметно выше, чем при сухом измельчении, и резко возрастает с увеличением влажности песка до 1 %. При дальнейшем увеличении содержания воды от 2 до

30 % эффективность диспергирования значительно снижается, а при 30—40 % снова резко возрастает и достигает оптимума при переходе к мокрому помолу с 50—80 % воды от веса кварца. Снижение эффективности измельчения при содержании влаги 2—30 % связано с развитием структур из зерен кварцевого песка с менисками и тонкими прослойками воды, которые затрудняют процесс измельчения.

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что измельчение кварца в ацетоне, этиловом спирте и бензоле (при условии дезагрегации и с учетом прироста удельной поверхности за время домола) столь же

Таблица 2  
Влияние малых добавок воды, ацетона, этилового спирта и бензола на диспергирование кварца (продолжительность — 16 мин., амплитуда — 5 мм)

Содержание жидкости, см <sup>3</sup> на 25 г кварца	Удельн. поверхн., м <sup>2</sup> /г			
	вода	ацетон	спирт	бензол
Всухую	19	19	19	19
0,05	25	26	21	29
0,1	41	32	28	29
0,3	52	43	41	41
0,6	—	56	62	59
0,9	—	48	59	41
1,2	35	68	60	49

эффективно, как и измельчение в воде, а наличие агрегатов не влияет на этот процесс. Действие даже малых добавок этих веществ (не выше мономоля) к концу диспергирования) во многом подобно действию добавок воды (табл. 2). Данные таблицы показывают, что увеличение удельной поверхности при диспергировании с добавками ацетона, спирта и бензола нельзя отнести за счет загрязнения их другими веществами и, в частности, водой. В противном случае следовало бы предположить, например

личие в бензole, применявшемся в наших опытах, до 30% воды. На мом деле количество в нем воды и прочих примесей заведомо не превы- ало долей процента.

Однаковая (в пределах ошибок опыта) эффективность диспергирования арца в ацетоне, спирте, воде и бензole находится в полном соответствии картиной адсорбционного понижения прочности, согласно которой степень понижения прочности твердых тел в жидких средах при прочих равных усло- ях определяется уменьшением величины их межфазного поверхностного тяжения (18). Действительно известно (17, 19), что теплоты смачивания гемнезема водой, бензолом, ацетоном этиловым спиртом не слишком сильно различаются между собой.

Добавки к кварцевому песку малых количеств триэтаноламина, как это видно из рис. 4, также приводят к многократному увеличению эффективности диспергирования. С другой стороны, добавки олеиновой кислоты или парафина, теплота смачивания кварца которыми сравнительно низка, дают относительно меньшие эффекты. Во всех этих случаях имеет место слипание частиц, которое снимается кратковременным помолом с водой.

Исследованные в данной работе явления свойственны не только кварцу, но, как показывают наши опыты, они в какой мере присущи таким твердым материалам, как корунд и кальцит, что придает полученным результатам значительную общность. В отличие от приведенных выше данных, действие триэтаноламина и олеиновой кислоты при диспергировании кальцита оказалось значительно сильнее действия добавок воды, что связано с заметно меньшей гидрофильностью кальцита.

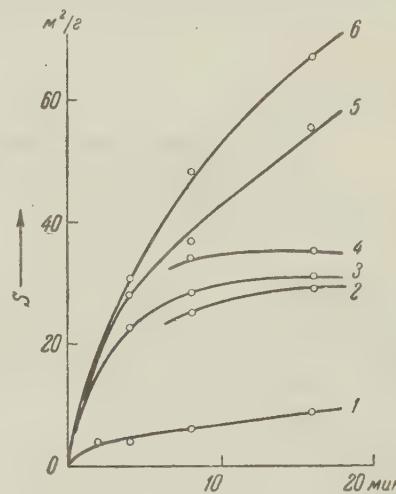


Рис. 4. Диспергирование кварцевого песка с добавками триэтаноламина олеиновой кислоты и парафина. 1 — с 3% триэтаноламина без дезагрегации, 3, 5 и 6 — соответственно с 0,16; 0,32 и 1,2% триэтаноламина с дезагрегацией, 2 — с 1% олеиновой кислоты с дезагрегацией, 4 — с 0,4% парафина с дезагрегацией

Всесоюзный научно-исследовательский институт тонкого измельчения Академии строительства и архитектуры СССР

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
22 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде русских физиков, М., 1928. <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понизители твердости в бурении, — Л., 1944. <sup>3</sup> И. Л. Эттингер, И. М. Протодьяконов, ДАН, 84, 1825 (1952). <sup>4</sup> И. Л. Есльбогп, Koll. Zs., 149, 128 (1956). <sup>5</sup> А. Gotte, E. Ziegler, VDI-Zs., № 9, 98 (1956). <sup>6</sup> Л. И. Эдельман, Д. С. Соминский, ДАН, 4, 844 (1957). <sup>7</sup> Г. В. Куколев, Л. Г. Мельниченко, Огнеупоры, 13, 447 (1948). <sup>8</sup> В. И. Классен, Э. И. Попова, ДАН, 85, № 1 (1953). <sup>9</sup> Л. И. Черный, Гос. инст. горно-хим. сырья, в. 1 (1950). <sup>10</sup> W. I. Petersen, F. Kreller, Met. und Erz., 38, № 2 (1941). <sup>11</sup> Е. Б. Машкевич, П. Ю. Бутягин, Колл. журн., 20, 5, 665 (1958). <sup>12</sup> Л. А. Фейгин, В. Н. Рожанский, ДАН, 115, 946 (1957). <sup>13</sup> М. И. Аронов, Приборы и техн. эксперим., № 1, 153 (1958). <sup>14</sup> С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, М., 1948. <sup>15</sup> Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, научн. сообщ. Инст. стр. матер. на базе тонкого измельч., № 29, М., 1957. <sup>16</sup> Р. В. Дерстег, Р. Д. Риччи, J. Appl. Chem., 3, 182 (1953). <sup>17</sup> Р. К. Иллег, Colloid Chemistry of Silica und Silicates, N. Y., 1955. <sup>18</sup> П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Коchanова, ДАН, 111, 1278 (1956). <sup>19</sup> Б. С. Швецов, Введение в химию кремния, М.—Л., 193.

А. Б. ГУРЕВИЧ

О НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
БЕЛГОРОД-ОБОЯНСКОГО РАЙОНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 III 1959)

Белгород-Обоянский район расположен в юго-западной части территории Курской магнитной аномалии (КМА) на площади Белгородского железорудного района. Нижнекаменноугольные отложения района открыты поисковым бурением в 1953 г.

В южной его части они перекрывают залежи железных руд протерозоя, а в северной и восточной содержат угольные пласти рабочей мощности. Данное сообщение является результатом детального изучения этих отложений автором в течение 1956—1958 гг.

Нижний карбон представлен отложениями визейского яруса в составе станиногорского, тульского, алексинского, михайловского и веневского горизонтов, а в южной части района, кроме того, серпуховского подъяруса. Залегают они на размытой, сильно расчлененной поверхности до кембрийского фундамента, перекрываются осадками мезо-кайнозоя мощностью 290—470 м. В структурном отношении отложения нижнего карбона слагают северный борт Днепровско-Донецкой впадины, полого падая под углом 20—35° на юго-запад.

Станиногорский горизонт развит во впадинах древнего рельефа кристаллического фундамента в северной части района. Он сложен комплексом континентальных (озерно-болотных, аллювиальных, дельтовых) и прибрежно-морских мелководных (лагун и заливов) отложений. В разрезе его довольно отчетливо выделяются три цикла седиментации.

Разрез первого цикла снизу вверх представлен:

1. Вторичными каолинами, аллювиальными песками с единичными тонкими (0,1 м) прослойями гравелита, алевритами и сильно алевритистыми глинами мощностью до 7—8 м.

2. Светлыми сухарными и серыми жирными огнеупорными глинами и углистыми глинами, к которым приурочен пласт бурого угля (пласт I) мощностью 0,80—2,60 м. Пласт имеет сложное строение и значительную (15—50%) зольность. Мощность его 2—4 м.

3. Серыми ленточнослоистыми слюдистыми глинами с растительными остатками по наслоению и однородными сланцеватыми глинами с конкрециями сидерита и ядрами раковин плохой сохранности. Мощность пласта 4—9 м.

Второй цикл начинается либо аллювиальными песками и алевритами, либо сразу огнеупорными глинами, заключающими угольный пласт (пласт II) сложного строения мощностью 0,70—2,50 м с зольностью 12—48 %. Покрывающая уголь пачка ленточнослоистых и сланцеватых глин имеет мощность 9—10 м. Общая мощность второго цикла достигает 15 м.

Третий цикл имеет сокращенную мощность (2—7 м). К нему приурочены 1—2 линзовидных угольных прослоя мощностью 0,1—1,15 м (пласт III), замещающихся по простирианию углистыми глинами и слан-

ами. Завершает разрез цикла пачка ленточнослоистых и сланцеватых, часто карбонатных глин мощностью до 3 м.

В споровом комплексе описанной толщи К. И. Иносовой определены следующие наиболее распространенные виды: *Euryzonotriletes trivialis* aut., *Hymenozonotriletes pusillus* (Lbr) Naum., *Stenozonotriletes lites* (Waltz) Naum., *Trematozonotriletes punctatus* Naum., *T. crassipteris* aut., *T. vulgaris* Naum. и др. Этот комплекс характерен для сталиногорского горизонта Подмосковного бассейна и его аналогов на Русской платформе.

Верхняя граница сталиногорского горизонта условно проводится по подошве первого снизу слоя известняка, содержащего комплекс фораминифер тульского облика.

Общая мощность сталиногорских слоев достигает 35 м.

Тульский горизонт сложен преимущественно прибрежно-морскими песчано-алевритово-глинистыми породами и прослоями известняков. Число слоев известняков колеблется от 4 до 6, их мощность от 0,3 до 4 м. В тульских отложениях встречено от 1 до 3 прослоев бурого угля мощностью 1,1—0,4 м. Среди терригенных пород преобладают тонкослоистые и сланцеватые, часто карбонатные глины с очень редкими растительными остатками, обломками и целыми раковинами брахиопод, пелеципод, гастropод.

Известняки органогенные и органогенно-обломочные, в значительной степени глинистые, часто мелкодетритусовые, с элементами горизонтальной слоистости, обильными дистемовыми поверхностями, иногда с брекчевидной текстурой. В известняках Е. В. Фоминой определена богатая фауна фораминифер, среди них *Endothyra crassa* var. *compressa* Raus. et Reitl., *E. prisca* Raus. et Reitl., *E. similis* Raus. et Reitl., *E. convexa* Raus., *Archaeodiscus Karreri* Brady, *Eostaffella mediocris* var. *brevuscula* Gan., *Palaeotextularia longiseptata*, которые Д. М. Раузер-Черноусова (5) считает наиболее типичными для тульского горизонта южного крыла Подмосковного бассейна. Интересно отметить, что виды, встречающиеся в синхроничных отложениях зоны  $C_{1ve}$  Днепровско-Донецкой впадины (1), Белгород-Обоянском районе единичны.

Верхняя граница горизонта проводится автором по подошве пласта известняка, содержащего алексинский комплекс фораминифер. Мощность тульских отложений колеблется от 4 до 27 м, а на поднятиях фундамента южной части района они выклиниваются полностью.

Алексинский горизонт представлен преимущественно морскими отложениями. В разрезе возрастает роль известняков (свыше 70%), а терригенные осадки представлены в основном сланцеватыми и ленточнослоистыми глинами и реже алевритами. Известняки массивные, однородные, крытозернистые до среднезернистых, в отдельных прослоях афанитовые, основании слоев, как правило, более глинистые, часто мелкодетритусовые, с параллельноволокнистой текстурой. По составу известняки фораминиферовые, водорослево-фораминиферовые, мшанково-криноидно-фораминиферовые.

В южной части района мощность известняков несколько возрастает, число и мощность алевритово-глинистых прослоев сокращается.

В отложениях горизонта встречено до трех угольных пластов. Последние достигают в отдельных случаях мощности 1,3 м, но весьма неустойчивы и выклиниваются на расстоянии первых сотен метров.

Из отложений горизонта определена следующая фауна: брахиоподы *Gigantoproductus cf. sinuatus* Sar., *Echinoconchus punctatus* Mart., *Chonetes cf. papilionacea* Phill., *Athyris* sp. и др. (определения П. Донаковой); водоросли *Calcifolium okense* Schwez. et Bir., *C. punctatum* Masl.; фораминиферы *Archaeodiscus moelleri* var. *gigas* Raus., *A. operosus* Schlyk, *Costaffella ikensis* Viss., *E. mosquensis* var. *acuta* Raus., *E. proikensis* Raus., *E. parva* var. *schamordini* Raus., *Endothyra crassa* var. *crassa* Raus.,

*Parastaffela propinqua* var. *angulata* Raus., *Monotaxis* cf. *karreri* var. *fragilis* Raus. и др. (определения Е. В. Фоминой).

Приведенная ассоциация фораминифер, а также находка *Gigantoprotoceraspis sinuatus* позволяют уверенно сопоставлять описанные отложения с алексинским горизонтом Подмосковного бассейна.

Появление водорослей *Calcifolium*, характерных для окских отложений, также подтверждает этот вывод. В отличие от тульского временя приведенные выше виды фораминифер широко развиты как в Подмосковном бассейне, так и в Днепровско-Донецкой впадине и Припятском присыпке (2).

Верхняя граница алексинского горизонта проводится по кровле глинистого, реже алевритового прослоя, залегающего в почве известняка, содержащего комплекс фораминифер михайловского времени. Мощность алексинских отложений 9—22 м.

В отложениях михайловского горизонта известняки также преобладают особенно в нижней половине разреза. В верхней части разреза они значительно перекристаллизованы и окремнены, изредка встречаются «стигматиевые» известняки мощностью до 0,3 м. Среди терригенных пород развиты морские и заливно-лагунные сланцеватые глины с обильной фауной брахиопод, пелеципод, головоногих, трилобитов, гастропод с единичными прослойками (0,2—0,3 м мощности) гумусово-сапропелевых и сапропелевых сланцев. Угли отсутствуют.

Из отложений горизонта определена следующая фауна: брахиоподы *Semiplanus* cf. *semiplanus* Schwez., *Gigantoprotoceraspis* cf. *giganteus* Mart., *Echinoconchus* cf. *punctatus* Mart., *Marginifera praecursor* M.-W. и др. фораминиферы *Monotaxis gibba* (Moeller) — частые, *Endothyra crassa* var. *sphaerica* Raus. et Reitl., *Eostaffella ikensis* Viss. — частые, *E. parva* var. *Schamordini* Raus., *Bradyina rotula* Eichw., *Quasiendothyra uscainic* Brazn., *Paleotextularia consobrina* Lip., *Samarina operculata* Raus. et Reitl. и др.; водоросли *Calcifolium okense* Schwez., *C. punctatum* Mash.

Водоросли обильны и в некоторых прослоях известняков являются по родаобразующими. Появление в комплексе фораминифер *Endothyra crassa* var. *sphaerica*, *Samarina operculata*, частые *Eostaffella ikensis* и *Monotaxis gibba*, обильная флора *Calcifolium* и, в некоторой мере, наличие «стигматиевых» известняков позволяют уверенно сопоставлять описанные выше отложения с михайловским горизонтом Подмосковного бассейна.

Верхняя граница горизонта проводится автором весьма условно по подошве пачки известняков, ниже которой повсеместно распространены слои сланцеватой лагунной глины мощностью 1—5 м.

Мощность михайловских отложений района 20—33 м.

Веневский горизонт сложен толщей сплошных значительно перекристаллизованных органогенных и органогенно-обломочных известняков. Известняки сильно окремнены, а в северной части района выщелочены и закарстованы, что создает видимость обеднения веневских отложений макро- и микрофауной. Из толщи известняков определены *Striatifera striata* (Fischer) и *Echinoconchus elegans* M'Coy, характерные для михайловско-веневских отложений Подмосковья. Широкое развитие наряду со старыми видами фораминифер *Archaediscus parvus* Raus. и *Endothyra crassa* var. *sphaerica* Raus., характерных для веневских слоев Подмосковного бассейна, и сходство их литологического состава позволяет отнести толщу сплошных известняков к веневскому горизонту. В северной части района мощность веневских известняков, сохранившихся от размыва, достигает 10—15 м в южной части граница их с вышележащими серпуховскими отложениями проходит внутри карбонатной толщи верхнего визе и точно не установлена.

Серпуховские отложения распространены в южной части района. Они сложены сильно окремненными толстослоистыми известняками, более глинистыми, чем веневские. Изредка встречаются прослои доломитизированных известняков.

Фауна брахиопод (*Buxtonia* cf. *scabricula* Mart., *Gigantoproductus* *giganteiformis* Liss., *Spirifer* cf. *botscharovensis* Semich) характерна для серпуховских отложений Подмосковья и центральных областей Русской платформы. Мощность серпуховского подъяруса предположительно достигает 40 м. Общая мощность нижнекаменноугольных отложений района превышает 170 м.

По литологическому составу, характеру угленосности и фауне они весьма сходны с синхроничными отложениями Подмосковного бассейна. Это сходство особенно велико для отложений яснополянского подъяруса (здесь очень близки даже мощности); в то же время, наблюдается большое отличие их от одновозрастных отложений Днепровско-Донецкой впадины. Закономерен вывод о прямой, непосредственной связи Белгород-Обоянского района и Подмосковья в яснополянское время, подтверждаемый находкой останцов сталиногорских отложений в районе Дмитриева-Льговского и Тима (<sup>3,4</sup>), и о весьма ограниченной связи, а может быть, и полном отсутствии таковой с нижневизайской Днепровско-Донецкой впадиной. Широкое развитие средневизайской трансгрессии по всей территории платформы привело к непосредственному соединению моря центральных ее областей и Днепровско-Донецкой впадины и установлению однообразных условий на обширной территории Европейской части СССР.

Лаборатория геологии угля  
Академии наук СССР

Поступило  
18 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Е. Бражникова, Е. О. Новик, Геологическое строение и газонефтеносность Днепровско-Донецкой впадины и северо-западных окраин Донецкого бассейна, Изд. АН УССР, 1954. <sup>2</sup> В. К. Голубцов, Палеонтология и стратиграфия БССР, Сборн. II, Изд. АН БССР, 1957. <sup>3</sup> А. А. Дубянский, Н. Муравьева, Геология и подземные воды Курской и Орловской областей, 1, Воронеж, 1948. <sup>4</sup> В. Н. Пребраженская, Тр. межвузовского научн. совещ. по геологии и полезным ископаемым центральночерноземных областей, Воронеж, 1957. <sup>5</sup> Д. М. Раузер-Черноусова и др., Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 62, геол. сер., № 19 (1948).

А. И. ИВАНОВ и Л. П. ПИРОЖНИКОВ

ВОЗРАСТ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНОГЕННЫХ  
ОБРАЗОВАНИЙ СЕВЕРА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 IV 1959)

В 1956 г. А. И. Иванов в районе нижнего течения р. Котуй установил, что широко распространенные здесь щелочно-ультраосновные вулканогенные образования развиты в различных частях разреза пермо-триасового терригенно-вулканогенного комплекса, состоящего из трех свит (снизу вверх): котуйской (мощностью 190 м), потокойской (мощностью 170 м) и ары-джангской (мощностью 250 м).

Самые древние из этих образований представлены туфами и залегают в основании флористически охарактеризованных нижнепермских угленосных отложений котуйской свиты<sup>(1)</sup>. Мощность туфов не более 5 м.

Следующими по времени формирования являются вулканогенные породы потокойской свиты, залегающие в 250 м выше туфов и перекрывающие их песчаников котуйской свиты.

Потокойская свита, лежащая согласно на котуйской, состоит преимущественно из олигомиктовых песчаников, чередующихся в средней и верхней частях разреза с лавами щелочных базальтоидов, туфопесчаниками и туффитами. Среди лав различаются лимбургиты, авгититы, меланократовые нефелиновые базальты, мелилитовые базальты и иногда пикритовые порфириты. Они залегают среди песчаников обычно в виде пачек из 4—5 покровов, изредка в виде одиночных покровов. В тех и других случаях лавы не выдерживаются по простирианию, сменяясь песчаниками, туфопесчаниками и туффитами. В песчаниках содержатся редкие прослои аргиллитов и единичные маломощные (0,2—0,3 м) пласти каменного угля. Мощность отдельных покровов лав 4—12 м, мощность прослоев и пачек туфов и туффитов 0,5—4,0 м.

В верхах разреза потокойской свиты залегает туфитовая пачка, мощность которой колеблется от 0,3 до 25 м, что обусловлено различной степенью последующего размыва ее на разных участках.

Общая мощность вулканогенных образований этой свиты составляет 50 м.

В песчаниках верхней части разреза потокойской свиты, чередующихся с лавами, обнаружены остатки флоры, среди которых Н. А. Шведов определил *Noeggerathiopsis aequalis* (Goepp.) Zal. и *N. incisa* Neub., являющиеся характерными для верхней перми Сибирской платформы (пелятинская свита) и Таймыра (макаревичско-бражниковская свита и ее аналоги).

Ары-джангская свита, представленная главным образом покровами лав щелочных базальтоидов, залегает с размывом и иногда с небольшим угловым несогласием на отложениях потокойской ( $P_2$ ) и котуйской ( $P_1$ ) свит.

В резко подчиненном количестве среди лав ары-джангской свиты присутствуют прослои туфов и туффитов мощностью от 0,5—1,5 до 4,0 м. Мощность отдельных покровов лав в ней колеблется в пределах 3—15 м, достигая в единичных случаях 30—40 м.

В 1956 г. А. И. Иванов, исходя из стратиграфического положения ары-джанской свиты и сопоставления ее с вулканогенными образованиями Норвикского района и Западного Таймыра, отнес эту свиту предположительно к нижнему триасу. Позже Я. И. Полькин<sup>(5)</sup> нашел возможным выразиться за верхнепермский возраст щелочно-ультрасновных эфузивов этой свиты, опираясь исключительно на фациальные соотношения их базальтовыми туфами правсбоярской и каялахской свит, которые он считает верхнепермскими. Приводимые Я. И. Полькиным в сбсснование верхнепермского возраста правсбоярской и каялахской свит спорово-пыльцевые комплексы выделены из сбразцов, взятых в различных пунктах, значительно удаленных (от 80 до 280 км) от ближайших выходов эфузивов ары-джанской свиты. Эти спорово-пыльцевые комплексы по за-ключению изучавших их А. А. Любер<sup>(4)</sup> и А. Ф. Дибнер<sup>(5)</sup>, не являются ержественными и типичными для верхней перми, а лишь имеют сходство с верхнепермскими, иного указывая на нижнюю пермь<sup>(4)</sup>. Подсбная раз-оречивость палинологических данных, по нашему мнению, могла быть вызвана объединением разновозрастных туфовых образований в одну свиту.

В 1958 г. А. И. Иванов и Г. В. Милашева при проведении геологических исследований на левобережье нижнего течения р. Котуй сбнаружили среди вулканогенных образований ары-джанской свиты остатки филлопод. Результаты изучения последних, проведенные Л. П. Пирожниковым, на-яду с полученными дополнительными данными о строении ары-джанской свиты и взаимоотношении ее с каялахской свитой и с нижележа-дими отложениями, позволили иначе решить вопрос о возрасте этих вит.

Щелочно-ультраосновные эфузивы ары-джанской свиты и развитые севернее основные туфогенные породы каялахской свиты залегают на раз-крытой поверхности верхнепермских и иногда нижнепермских отложений. На севере области развития щелочно-ультраосновных лав ары-джанской свиты нами наблюдалось чередование щелочных базальтоидов и базальто-ых туфов, что подтверждает предположение Е. Л. Бутаковой и Я. И. Поль-ина<sup>(5)</sup> о синхронности указанных образований ары-джанской и кая-ахской свит.

Положение фаунистически охарактеризованных щелочно-ультраосновных вулканогенных образований в разрезе ары-джанской свиты устанавливается непосредственно в обнажении, вскрывающем почти полную ее мощность (226 м). Это обнажение расположено на левом берегу р. Котуй, 4 км ниже устья р. Медвежьей.

Нижние 56 м изученного здесь разреза сложены покровами мелилито-ых базальтов, мелилититов и нефелино-мелилитовых базальтов мощностью 5—7,0 м каждый и единичными прослойями туфов щелочных базальтоидов мощностью 0,3—4,0 м. Эта пачка перекрыта авгититовым покровом мощ-ностью 10 м.

Выше залегает 40-метровая пачка псефитовых базальтоидных туфов, переходящих участками в туф-лавы авгититов, мелилитовых базальтов мелилитовых нефелинитов. В нижней ее половине встречаются линзы маломощные прослои (2—10 см) алевритовых туфитов.

На туфовой пачке лежат подушечные лавы мелилитовых пикритовых орфириров<sup>\*</sup> мощностью 20 м. В этих зеленовато-темно-серых породах крапленники размером 1—5 мм представлены оливином (35—40 %) и единичными зернами моноклинного пироксена и мелилита; основная масса ложена темно-бурым или зеленоватым хлоритизированным стеклом (25—0 %) с  $N = 1,54$ , мелкими (до 0,1 мм) лейстами мелилита (25—30 %), ми-ролитами моноклинного пироксена (5—10 %) и зернами (до 0,1 мм) руд-ого минерала (5 %).

\* Эти породы новые, до сих пор нигде не описанные.

«Подушки» этих лав имеют форму приплюснутых элипсоидов размером 1—3 м по длинной оси и 0,5—1,0 м по короткой. Нередко между «подушками», особенно в подошве и кровле данного горизонта, залегают алевритовые до пьемитовых туффиты мощностью 1—25 см. Они состоят из зерен сильно хлоритизированного вулканического стекла, мелилитового базальта и мелилитового пикритового порфирита, сцементированных цеолитами.

В 1 м выше подошвы шаровых лав в туффитах найдены остатки филлоподов *Lioestheria aequale* Lutk., *L. gutta* Lutk., *Estherites evenkiensis* Lutk.

Вблизи кровли подушечных лав в красноватых алевропелитовых алевритовых туффитах встречены филлоподы *Lioestheria aequale* Lutk., *L. gutta* Lutk., *Estherites tungussensis* Lutk., *E. evenkiensis* Lutk. Описанные лавы — шарового сложения, по простирианию через несколько сотен метров переходят в континентальные, с массивным сложением, эфузивного же состава.

Вышележащие образования представлены чередующимися между собою лавами авгититов, лимбургитов, нефелиновых и мелилитовых базальтов и редкими маломощными (0,5—1,0 м) прослоями из туфов и туффитов. Мощность отдельных покровов 2—10 м. Общая мощность этой части разреза 100 м.

Выше без видимого несогласия залегают базальтовые лавы коготокской свиты, слагающей в данном районе низы поторанской серии (5).

Перечисленные филлоподы определяют возраст щелочно-ультраосновных эфузивов ары-джангской свиты и равно базальтовых туфов каялацкой свиты как нижнетриасовый. Они известны в нижнем триасе Западной Верхоянья, мыса Цветкова (Восточный Таймыр), Усть-Енисейского района, в корунчанской свите (3) и в отложениях ветлужского яруса Европейской части СССР (2).

Таким образом, формирование щелочно-ультраосновных пород на севере Сибирской платформы происходило в начале нижней перми, в конце верхней перми и в нижнем триасе.}

Научно-исследовательский институт  
геологии Арктики

Поступило  
9 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Иванов, Информац. бюлл. Научно-иссл. инст. геол. Арктики, в. 1, 1 (1957). <sup>2</sup> Е. М. Люткевич, Ежегодник Всерос. палеонтол. сбщ., 11, 60 (1937). <sup>3</sup> Е. М. Люткевич, Тр. Азерб. научно-иссл. инст. 101, 158 (1938). <sup>4</sup> Г. Мордиков, А. Кордиков, П. Кабанов, Тр. гл. упр. Севмор. пути, 14, 29, 53 (1941). <sup>5</sup> Я. И. Полькин, А. М. Виленский, Н. П. Голованов, Объяснительная записка к Государственной геологической карте, 1 : 1 000 000, лист R-46, 47; 24 (1958).

ГЕОЛОГИЯ

И. Н. КРАСИЛОВА

СТРАТИГРАФИЯ И ПЕЛЕЦИПОДЫ ВЕРХНЕГО СИЛУРА  
И НИЖНЕГО ДЕВОНА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ПРИБАЛХАШЬЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 25 III 1959)

Стратиграфия силура и девона Северо-Восточного Прибалхашья разработана Н. Л. Бубличенко (<sup>3, 4</sup>) и Л. И. Каплун (<sup>6</sup>) на основе изучения ракоид, с привлечением данных по кораллам, трилобитам, криноидиям и флоре. Совершенно неизученными оказались пелециподы, встречающиеся в этих отложениях в большом количестве и обычно с хорошо сохранившимся раком. Автором была сделана попытка привлечь эту группу ископаемых организмов к стратиграфическому расчленению верхов силура и нижнего девона Северо-Восточного Прибалхашья. В результате было выявлено новый комплекс пелеципод, позволивших несколько изменить и уточнить предложенную ранее стратиграфическую схему.

Первая стратиграфическая схема этих отложений Северо-Восточного Прибалхашья принадлежит Н. Л. Бубличенко (<sup>3, 4</sup>), который выделил в составе верхнего силура уэнлок-лудлоу и даунтон, а нижний девон разделил на жединский и сарджальский ярусы. Все эти подразделения, кроме жединского яруса, выделенного условно, получили палеонтологическую характеристику. Особенно богатый комплекс видов был встречен в сарджальском горизонте (по Н. Л. Бубличенко — ярусе), охарактеризованном *Acrospirifer primaevus* (Stein.), *A. cabedanus* A. et V., *Leptostrophia planata* (Sow.) и др.

Иную, значительно более точную, стратиграфическую схему дала И. И. Каплун (<sup>6</sup>), которая разделила нижний девон на жединский и коленецкий ярусы и привела их палеонтологическую характеристику. Соотношение выделенных ею подразделений со схемой Н. Л. Бубличенко дано в прилагаемой схеме (табл. 1).

М. А. Борисяк (<sup>2</sup>) и О. П. Ковалевский (<sup>7</sup>) выделили в силуре Северо-Восточного Прибалхашья аналоги айнасийских слоев лудлоуского яруса, стратотип которых развит по р. Айнасу на южной окраине Карагандинского бассейна. Айнасийские слои Северо-Восточного Прибалхашья сложены песчаниками и алевролитами с линзами известняков, изобилующих кораллами: *Favosites borissiakae* Tschern., *F. kelleri* O. Kov., *F. taurbaensis* O. Kov., *F. tschernyschevi* O. Kov., *Squamefavosites chortangensis* Chekhovich, *Sq. thetitis* Chekhovich, *Heliolites kuznetskiensis* Tschern., *H. subdeciens* O. Kov., *H. subambiguus* O. Kov. Возраст айнасийских слоев был определен как нижняя часть верхнего лудлоу. Над айнасийскими слоями были выделены песчаники с трилобитами, соответствующие верхней части верхнего лудлоу и самым низам девона. Над ними залегают отложения с *Leptostrophia rotunda* Bubl. и крупными пелециподами.

В айнасийских песчаниках, лежащих ниже линз известняков, автором были собраны формы, подтверждающие их верхнелудлоуский возраст: *Bilobites bilobus* L., *Leptostrophia sera* Bubl., *Stropheodonta asiatica* M. Boris., *Strophonella podolica* (Siemi.), *S. euglypha* (His.), *Eospirifer togatus* Barr., *Howellella ohioensis* (Grabau), *Sieberella roemerii* H. et Cl., *Gypidula*

ex. gr. *galeata* Dalm., *Clorinda* aff. *pseudolinguifera* Kozl., *Scutellum haidingeri* indefensus subsp. n. Z. Max., *Odontochile pristina* sp. n. Z. Max. *Dalmanites saryarnensis* sp. n. Z. Max. Пелециподы айнасуйских слоев представлены новыми видами: *Cypriocardinia mirabilis* sp. n. (nom. msc.) *C. mira* sp. n. (nom. msc.), *C. cf. nitidula* Barr., *Leiopecten praerectangularis* sp. n. (nom. msc.), *Goniophora kokbaitalica* sp. n. (nom. msc.). В некоторых разрезах близ сопки Кокбайтал в песчаниках, лежащих над линзами известняков, собран более бедный комплекс видов того же состава *Strophonella euglypha* (His.), *S. podolica* (Siemi.), *Howellella ohioensis* (Grabau). Мощность айнасуйских слоев 250—400 м.

Над айнасуйскими слоями согласно залегает толща однообразных серовато-зеленых полимиктовых песчаников, содержащих трилобиты, определенные З. А. Максимовой: *Dalmanites saryarnensis* sp. n. Z. Max., *Scutellum haidingeri* indefensus subsp. n. Z. Max., *Odontochile pristina* sp. n. Z. Max. Эти трилобиты переходят из нижележащих айнасуйских слоев и поэтому вмещающие их отложения отнесены к силуру. До сих пор отложения с трилобитами не получили своего названия. Предлагается назвать их балинскими слоями. Мощность их достигает 700 м (район колодца Бала). Айнасуйские и балинские слои объединяются автором в единый кокбайтальский горизонт, отвечающий по возрасту верхнему лудлоу.

Выше залегает толща полимиктовых песчаников и алевролитов с обедненным комплексом видов смешанного силуго-девонского состава: *Bilobites bilobus* L., *Strophonella* cf. *euglypha* (His.), *Leptaena rhomboidalis* Wilck., *L. emarginata* Barr., *Howellella mercuri* (Goss.) subsp. *kazakhstanica* Kapl., *Odontochile idonea* sp. n. Z. Max., *Crotalocephalus sternbergi* (Boeck.), *Pentagonocyclicus latus* Jelt. Эти отложения предлагается выделить в самостоятельный горизонт и назвать его котанбулакским, так как стратотип его развит в горах Котанбулак. Котанбулакский горизонт соответствует верхней части песчаников с крупными трилобитами М. А. Борисяк и нижней части жединского яруса Л. И. Каплун. Из пригедонного выше комплекса два вида — *Leptaena rhomboidalis* и *Crotalocephalus sternbergi* — встречаются и в силуре, и в девоне повсеместно. *Bilobites bilobus* является силурийским видом, поднимающимся на Урале до жединского яруса; *Howellella mercuri* — типично девонский вид (сланцы Мондрепюи Арденн). В Прибалхашье выделен его географический подвид *Leptaena emarginata* встречается в силуре и в девоне Егемии, в Годолине она ограничена верхним лудлоу, а на Урале (по данным В. Н. Крестовникова) встречается в отложениях, относимых к жединскому ярусу. *Strophonella euglypha* обычно не поднимается выше силура, но в Северо-Восточном Прибалхашье она переходит в вышележащие отложения бурубайского горизонта. *Odontochile idonea* и *Pentagonocyclicus latus* также встречаются в вышележащих отложениях. Появление первых девонских элементов в фауне котанбулакского горизонта позволяет, хотя в большей мере и условно, отнести его к жединскому ярусу. Мощность его 100—220 м.

Вышележащие отложения с обильной фауной выделяются нами по именем бурубайского горизонта. Бурубайский горизонт сложен буровато-зелеными полимиктовыми песчаниками и туфопесчаниками с прослойками пепловых туфов. Эти отложения рассматривались Н. Л. Бубличенко (1) как уэнлок — лудлоу и даунтон. Л. И. Каплун (6) считает их жедином. М. А. Борисяк (2) относит их к нижнему девону, разделяя на два горизонта — горизонт с *L. rotunda* и горизонт с крупными пелециподами.

Бурубайский горизонт содержит следующий комплекс видов: *Isorthidium perelegans* (Hall), *Platyorthidium planoconvexa* (Hall), *Parmorthidium balaense* Kapl., *Leptostrophia sera* Bubl., *L. rotunda* Bubl., *L. sowerbyi* Barr., *Strophonella euglypha* (His.), *Pholidostrophia lepis* (Bronn) *Leptaena boueli* (Barr.), *Nucleospira maillieuxi* Dahm., *Howellella mercuri* (Goss.) subsp. *kazakhstanica* Kapl., *Delthyris tetraplicatus* Kapl., *Sieberella dichotoma*

Maitre, *Meristella princeps* (Hall), *M. subquadrata* (Hall), *Tancrediopsis pulchella* Khalf., *T. elegans* Khalf., *Nuculites cf. triquierer* Conr., *Nuculoida subcurvata* sp. n. (nom. msc.), *Actinopteria boydi* (Conr.), *Actinopterella mira* sp. n. (nom. msc.), *Limoptera rosieri* Clarke, *Tolmaia squamesa* Khalf., *Leipecten rectangularis* Khalf., *Leipectinella subequilatera* (Hall), *Gonio-phora strialis* sp. n. (nom. msc.), *Praemyophoria latifrons* Khalf., *P. latifrons* Khalf. var. *crusta* var. nov. (nom. msc.), *Miserinotus grebei* (Kays.), трилобиты: *Calymena macrocephala* sp. n. Z. Max, *Odontochile idonea* sp. n. Z. Max.

Таблица 1

Н. Л. Бубличенко (4)		Л. И. Каплун (6)		М. А. Борисяк (2)		И. Н. Красилова, 1959 г.		
Девон	Сардальский ярус	Девон	Кобленц-ский ярус				Сардальский горизонт	
	Жединский? ярус					Эмс		
Силур	Даунтон-ский ярус	Даунтон-ский ярус	Жединский ярус	Девон	Горизонт с крупными пелециподами	Девон	Бурубайский горизонт	
	Уэнлок-лудлоу	Силур	Верхний лудлоу	Силур	Горизонт С <i>Leptostrophia rotunda</i>	Жедин?	Котанбулакский горизонт	
					Песчаники с крупными трилобитами	Силур	Балинские слои	
					Айнасуйские слои	Верхний лудлоу	Айнасуйские слои	
						Кокбайтальский горизонт		

*Actinopteria boydi* является широко распространенным видом, встречающимся от верхов силура до верхов деесна посеместно. *Nuculites cf. triquierer* происходит из среднего деесна Сев. Америки и встречается в эмсе Рейнских сланцевых гор. *Limoptera rosieri* происходит из нижних слоев группы Гельдерберг Сев. Америки. *Leipectinella subequilatera* встречается в слоях Гельдерберг и Срискани Сев. Америки. Сэнаксмление с коллекцией нижнедевонских пелеципод Горного Алтая, любезно предоставленной автору Л. Л. Халфиным, позволило обнаружить четыре сбщие формы: *Tancrediopsis elegans*, *Tolmaia squamosa*, *Leipecten rectangularis*, *Praemyophoria latifrons*, которые широко развиты в зигенских отложениях Горного Алтая (кондратьевские и ганинские слои). В пределах Северо-Восточного Прибалхашья они также пользуются массовым развитием. *Modiomorpha praecedens* и *Miserinotus grebei* происходят из зигена Рейнских сланцевых гор; первая из них встречается в зигене и эмсе Арденн. *Tancrediopsis pulchella* описан из медведевских слоев, т. е. из верхов нижнего девона Горного Алтая.

Очевидно, что комплекс пелеципод бурубайского горизонта свидетельствует о его зигенском возрасте. Брахиоподы, найденные сороместно с пелециподами, не противоречат зигенскому возрасту бурубайского горизонта. Следующие виды являются общими для бурубайского и вышележащего сардальского горизонтов: *Isorthis perelegans*, *Platyorthis planoconvexa*, *Leptostrophia sera* Bubl., *L. rotunda*, *L. sowerby*, *Leptaena bouei*, *Pholostrophia lepis*, *Nucleospira maillieuxi*, *Delthyris tetraplicatus*.

Все виды, известные ранее и приведенные в этом списке, нигде не были встречены в отложениях древнее зигена. Они или точно соответствуют зигену, или встречаются и в зигене, и в эмсе в пределах Зап. Европы и Сев. Америки. Виды, встречающиеся только в бурубайском горизонте: *Paramorthis balaensis*, *Meristella subquadrata*, *M. princeps* и *Sieberella dichotoma*. Из них *Paramorthis balaensis* является новым видом, *Meristella subquadrata* и *M. princeps* происходят из слоев Гельдерберг Сев. Америки. *Sieberella dichotoma* происходит из кобленцских отложений Сев. Африки. Из силура в пределы бурубайского горизонта переходит *Strophonella eu-glypha*. Только *Howellella mercuri* считается характерным для жедина видом (сланцы Мондрено Ардени); в бурубайском горизонте Л. И. Каплун выделила географический подвид этого вида. Из трилобитов один вид — *Odontochile idonea* — переходит из котанбулакского горизонта, и один вид — *Calymene macrocephala* — характерен для бурубайского горизонта. Мощность бурубайского горизонта 170—580 м.

Над бурубайским горизонтом лежат отложения сарджальского горизонта, сложенного табачно-зелеными полимитовыми песчаниками с прослойками известковистых песчаников, туфопесчаников и пепловых туфов. Здесь встречены следующие пелециподы: *Tancrediopsis cf. subcontracta* Beush., *Cleidophorus ellipticus* (Maurer), *Actinopteria insignis* Clarke A. boydi (Conr.), *Limoptera arpha* sp. n. (nom. msc.), *Myalina rhomboidea* sp. n. (nom. msc.), *M. levis* sp. n. (nom. msc.), *Megambonia kazakhstanica* sp. n. (nom. msc.), *Prosocoelus kotanbulakensis* sp. n. (nom. msc.), *Toechomya circularis* Beush. Четыре ранее известных вида определяют возраст сарджальского горизонта следующим образом: *Tancrediopsis cf. subcontracta* и *Toechomya circularis* известны из эмса Рейнских сланцевых гор; *Cleidophorus ellipticus* описан из зигена и эмса Рейнских сланцевых гор и встречается также в самых верхах нижнего девона Сев. Китая (сборы М. С. Нагибиной, 1957). Кроме того, *T. circularis* и *C. ellipticus* известны в эмсе Ардени. *Actinopteria insignis* происходит из слоев Орискани Сев. Америки. Брахиоподы не противоречат отнесению сарджальского горизонта к эмсу. Большинство из них встречается и в зигене, и в эмсе: *Leptostrophia exalta* (Sow.), *L. beckii* Hall, *L. sowerby* (Barr.), *Stropheodonta virgata* Drev. *Camarotoechia ex. gr. daleidensis* Roem., *Chonetes sarcinulata* Schl., *Leptena bouei* Barr., *Acrosyrifer cabedanus* A. et V. Здесь же обнаружены виды, встречающиеся не ниже эмса Зап. Европы или слоев Орискани Сев. Америки: *Leptocoelia acutiplicata* (Conr.), *Leptostrophia magnifica* Hall, *Acrosyrifer assimilis* (Fuchs), *Paramorthis triangularis* (Zeil.). Два вида являются характерными для зигена Зап. Европы: *Nucleospira maillieuxi* Dahm и *Acrosyrifer primaevus* (Stein.). Очевидно, что возраст сарджальского горизонта может быть определен как эмсский. Мощность его достигает 800 м.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
24 III 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Борисяк, Мат. ВСЕГЕИ, нов. сер., в. 3, 1955. <sup>2</sup> М. А. Борисяк Тез. докл. Совещ. по унификации страт. схем допалеоз. и палеоз. Вост. Казахстана, 1957.  
<sup>3</sup> Н. Л. Бубличенко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1945). <sup>4</sup> Н. Л. Бубличенко, ДАН, 47, № 5 (1945). <sup>5</sup> М. Жинью, Стратиграфическая геология, 1952.  
<sup>6</sup> Л. И. Каплун, Девон Северо-Восточного Прибалхашья. Сов. геол., № 52 (1956).  
<sup>7</sup> О. П. Ковалевский, Силурейские табуляты и гелиолитиды Центрального Казахстана и их стратиграфическое значение, Автореф. диссертации, 1956. <sup>8</sup> О. И. Никифорова, Матер. по геол. Сиб. платф., нов. сер., в. 7, общ. сер., 1955. <sup>9</sup> Л. Л. Халфин, Изв. Томск. ордена Труд. Кр. Знамени Политехн. инст. им. С. М. Кирова, 65, в. 1, 1948. <sup>10</sup> E. Asselberghs, Mem. de l'Inst. geol. de l'Université de Louvain, 14, 1946. <sup>11</sup> A. Dumont, Bull. de l'Academie Roy. des Sci. de Belgique, 22, 1848. <sup>12</sup> J. Gosselet, Esquisse géologique du Département du Nord et des contrees voisines, 1 fs. Terrain primaire, 1880. <sup>13</sup> W. W. King, Quart. J. Geol. Soc. London, 90, part 4, № 360 (1934).  
<sup>14</sup> Lexique stratigraphique international. Congress géologique international 20, Mexico. Europe, 1, fs. 4a Antecambriaan-Paleozoïque inférieur, 1956. <sup>15</sup> E. Maillieux, Bull. du Museum Roy. d'Hist. Nat. de Belgique, 16, № 5 (1940). <sup>16</sup> L. D. Stamps, An Introduction to stratigraphy (British Isles), 1957. <sup>17</sup> S. H. Stratton, The fauna of the paleozoic rocks of the Little Missenden Boring. Summ. of Progress of the geol. surv. f. 1932; Pt. II, 1933.

ГЕОЛОГИЯ

В. П. КУРОЧКА

**О ГРАНИЦЕ МЕЖДУ НИЖНИМ КЕМБРИЕМ И ОРДОВИКОМ  
ПРИДНЕСТРОВЬЯ**

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 IV 1959)

В последнее время накоплен большой фактический материал по нижнему палеозою различных областей Русской платформы. В связи с этим назрела острая необходимость в точной увязке этих разрезов. Однако при их сопоставлении возникают затруднения в связи с тем, что не выяснено положение отдельных стратиграфических единиц в некоторых разрезах нижнего палеозоя, в частности, в таком классическом естественном разрезе, как Приднестровский.

От решения вопроса о характере границы между коморовским и молодовским горизонтами во многом зависит интерпретация стратиграфического положения нижнепалеозойских образований Приднестровья, подстилающих палеонтологически охарактеризованный ордовикский молодовский горизонт.

В настоящее время принято проводить границу между нижним кембрием и ордовиком Приднестровья в основании молодовского горизонта (1, 3, 8, 11, 12).

Детальные исследования позволили прийти к выводу, что молодовский горизонт нижнего палеозоя Приднестровья следует рассматривать как сокращенный слой типичных морских образований, связанных не со сменой моря и суши, т. е. с трансгрессией, а с рецессией (6), т. е. с возобновлением накопления осадков на морском дне, после кратковременного перерыва, вызванного морскими течениями.

Залегание песчаников молодовского горизонта на размытой и неровной поверхности, резко отличающихся по литологическому составу пород коморовского горизонта, а также наличие в песчаниках молодовского горизонта крупной хорошо окатанной гальки в самом деле создают, на первый взгляд, такое впечатление, будто мы имеем дело с базальным слоем трансгрессивного происхождения. В действительности же глубина бассейна в период накопления песчаников молодовского горизонта оставалась такой же, как и во время накопления подстилающих образований коморовского горизонта, и только лишь сильные морские течения, подвергавшие интенсивному размыву ранее отложившиеся осадки, создали мнимую картину трансгрессивной последовательности.

В подтверждении того, что отложения молодовского горизонта являются не трансгрессивными, а рецессивными, т. е. образовались в результате деятельности сильных морских течений, можно привести ряд доказательств:

1. Вблизи устья р. Студеницы, на левом склоне ее долины, молодовский горизонт представлен слоем известняка мощностью 6—7 см, который без перерыва и заметных следов размыва залегает согласно на подстилающих отложениях коморовского горизонта (алевритовые и алевритистые аргиллиты с выклинивающимися прослоями алевролитов и известняков). В Нефедовцах молодовский горизонт представлен известняком мощностью 0,8 м, который также подстилается алевритистыми и алевритовыми аргил-

литами с выклинивающимися прослойми алевролитов и известняков. На левом склоне долины р. Студеницы, у моста, южнее сел. Ленинцев, подстилающими отложениями молодовского горизонта, представленного также известняком, являются аргиллиты.

Из этих примеров видно, что отложения молодовского горизонта являются более глубоководными, чем непосредственно подстилающие их отложения. Поэтому «нельзя допустить существований морской трансгрессии, осадки которой сразу начинаются глубоководными отложениями» (6).

2. Справа от дороги Днестровка — Атаки, в овраге «Атакский яр», молодовский горизонт в нижней части представлен конгломератовидным песчаником (мощностью 0,85 м), который кверху постепенно сменяется слоем массивного известняка (1,5 м). Разрез завершается конгломератовидным песчаником (0,45 м), причем переход подстилающего известняка в этот прослой песчаника является также постепенным. Из этого примера видно, что местами молодовский горизонт характеризуется макрослоистостью, которая обусловлена неоднородностью литологического состава. И по характеру слоистости отложения молодовского горизонта нельзя отнести к отложениям трансгрессии, так как слоистость последних выражается в том, что «после отложения каждого слоя наступает перерыв в осадконакоплении».

Предположим, что образования молодовского горизонта, на примере рассмотренного разреза, являются отложениями трансгрессии. В таком случае образование слоев (песчаника, известняка, песчаника) следовало бы связывать с продвижением трансгрессии. Но тогда трудно допустить, что отложения трансгрессии начинались песчаником, затем сразу же известняком и снова песчаником.

3. Известняки молодовского горизонта, как показали микроскопические исследования, отличаются от линзовидных карбонатных прослоев в подстилающих отложениях только наличием фауны, выявленной и описанной О. И. Никифоровой (?): *Porammonites gigas*. Schm., *Lingula* sp., *Palaeohalysites parallelus* Schm. или *Triplesia insularis* Eichw. и *Lingula* sp.

Фосфатизированность характерна как для известняков молодовского горизонта, так и для карбонатных прослоев в подстилающих образованиях. В верхней части разреза коморовского горизонта, по мере приближения к отложениям молодовского горизонта, все чаще наблюдаются карбонатные прослои. Особенно характерно в этом отношении обнажение на правом склоне долины Днестра, против сел. Надднестранки.

Таким образом, уже к концу цикла осадконакопления, завершающегося отложениями коморовского горизонта, условия, благоприятные для образования карбонатных пород, были близки к тем условиям, в которых происходило накопление и формирование отложений молодовского горизонта.

4. В составе песчаников молодовского горизонта отмечается наличие фосфоритовых конкреций, галек и диагенетических новообразований глауконита. По данным Д. В. Наливкина (6), фацию, представленную глауконитсодержащими песчаными отложениями с фосфоритовыми гальками и конкрециями, следует рассматривать как сравнительно глубоководную, причем в неразрывной связи с сильными морскими течениями.

5. Из аутигенных минеральных новообразований в отложениях молодовского горизонта присутствует также пирит, который «при всех рН возникает только в поле резко восстановительных условий с очень низкими Eh» (10). Такие условия совершенно отсутствуют в зоне прибоя, что по тщательно противоречит отнесению молодовского горизонта к отложениям трансгрессии.

6. Из списка фауны (50 форм), найденной Т. Васкауцану (13) в песчаниках молодовского горизонта, видно, что наряду с *Molydopsis* sp., характеризующейся довольно толстой раковиной и, следовательно, приспособленной к сильным движениям воды, встречаются кораллы и трилобиты, которые не могли обитать в зоне с очень высокой гидродинамической ак-

вностью. Такой биоценоз фации песчаников молодовского горизонта, характеризующейся очень высокой гидродинамической активностью, явился только результатом проявления сильных морских течений.

Поскольку накопление рецессивных отложений молодовского горизонта происходило только после некоторого перерыва, вызванного интенсивной размывающей деятельностью морских течений, то, следовательно, нет никаких оснований для того, чтобы проводить границу между ордовиком и нижним кембрием в основании молодовского горизонта.

Завершение разреза древнего палеозоя Приднестровья рецессивными отложениями молодовского горизонта, сопоставляемыми на основании содержащейся в них фауны со слоями ликгольмского горизонта верхнего ордовика Прибалтики (<sup>7</sup>), связано с проявлением сильных морских течений в верхнеордовикском бассейне в результате изменения рельефа морского дна. Эти течения, неодинаковые по силе как во времени, так и в пространстве (подвергая в различной степени размыту ранее отложившиеся садки, о чем свидетельствует наличие в молодовском горизонте обломков подстилающих пород — известняков, фосфоритов, алевролитов), привели к образованию больших углублений — форм вымывания, выполненных газнозернистым конгломератовидным песчаным материалом в период, когда течения обладали сравнительно большой размывающей силой, и известковистым материалом в период, когда размывающее действие течений было значительным. Этим и объясняется столь резкая изменчивость мощности литологического состава молодовского горизонта, даже в пределах отдельных участков.

В связи с выяснением фациальной природы отложений молодовского горизонта и с наличием древней коры выветривания на фосфоритоносных аргиллитах миньковецкого горизонта (<sup>4</sup>), напрашивается пересмотр существующих взглядов на стратиграфическое положение древнего палеозоя Приднестровья. Прежде всего необходимо выяснить, какое место в разрезе древнего палеозоя Приднестровья занимают отдельные небольшие выходы палеофитологически охарактеризованных (<sup>11</sup>) палеозойских образований района Каменки.

Древнепалеозойские песчано-глинистые отложения, выступающие на правом берегу Днестра, между Черленой и Вертужанами, ниже сел Недядово, а также выше сел. Сенатовки, против устоя р. Каменки, являются образованием одного литогенетического типа и, как показало детальное изучение их вещественного состава, представляют собой фациальное изменение аргиллитов броницкого горизонта (по стратиграфической схеме М. Ф. Стащука (<sup>9</sup>)).

Следовательно, те шесть образцов, которым Б. В. Тимофеевым (<sup>11</sup>)дается палеофитологическая характеристика, являются представителями только броницкого горизонта. Поэтому установленный для них комплекс спор следует рассматривать только как соответствующий комплексу спор пляминаритовых слоев Прибалтики.

Разрез древнего палеозоя Приднестровья завершается отложениями молодовского горизонта, возраст которого на основании фауны достоверно установлен как верхнеордовикский. Доказано, что отложения молодовского горизонта являются рецессивными, т. е. между ними и подстилающими образованиями нет трансгрессивной последовательности. Следовательно, отложения, подстилающие молодовский горизонт, следует рассматривать по возрасту как ордовикские. На фосфоритоносных аргиллитах (миньковецкий горизонт) выявлена автором древняя кора выветривания, образование которой происходило на протяжении очень длительного периода. Поскольку выше этих аргиллитов следует непрерывный разрез древнего палеозоя, без трансгрессивной последовательности, то нижнюю границу ордовика следует проводить в кровле фосфоритоносных аргиллитов миньковецкого горизонта. Таким образом, к ордовику будут отнесены

сены соколецкий, коморовский и молодовский горизонты (по схеме Г. Х. Дикенштейна).

Разрез древнего палеозоя Приднестровья от поверхности кристаллического фундамента и до кровли фосфоритоносных аргиллитов миньковецкого горизонта является разрезом непрерывным, без трансгрессивной последовательности. Этот разрез, в котором броницкий горизонт (по схеме М. Ф. Стащука) палеофитологически охарактеризован комплексом спор, характерным для ляминаритовых слоев Прибалтики, следует считать по возрасту не моложе нижнего кембрия. В таком случае, учитывая довольно большое литологическое сходство этой части разреза древнего палеозоя Приднестровья с аналогичным разрезом в других районах Русской платформы, можно считать, что для фосфоритоносных аргиллитов миньковецкого горизонта стратиграфическим эквивалентом будет горизонт «синих глин» Волыни, Белоруссии и северо-западных областей Русской платформы. Отложениям мерешовского горизонта будет соответствовать горизонт надляминаритовых песчаников балтийской серии Белоруссии (5). Ниже песчаников мерешовского горизонта следует цикл, в котором отложения броницкого горизонта содержат комплекс спор, характерный для ляминаритовых слоев Прибалтики. Кроме того, отложения броницкого горизонта обладают характерным признаком для ляминаритовой свиты — повышенным содержанием пирита. Поэтому для цикла осадконакопления древнего палеозоя Приднестровья (броницкий, броницкий горизонты и верхняя часть бернашевского горизонта по схеме М. Ф. Стащука), в состав которого входят отложения броницкого горизонта, стратиграфическим эквивалентом в разрезах древнего палеозоя других районов Русской платформы должен быть цикл с ляминаритовыми слоями. Таким циклом, выделенным А. С. Махначом (6) в северной Белоруссии, является верхняя часть валдайской серии, в частности, ляминаритовая свита и верхняя песчанистая часть гдовской свиты. Тогда отложения ольчедаевского, ломозовского, ямпольского и жеребиловского горизонтов, а также нижней и средней части бернашевского горизонта остается сопоставить с нижней частью, или первым циклом, валдайской серии (глинисто-алевритовая и нижняя песчанистая части гдовской свиты) в северной Белоруссии.

Горизонт с эфузивными и туфогенно-осадочными образованиями древнего палеозоя имеет широкое распространение на Русской платформе и является довольно надежной маркирующей стратиграфической единицей. Эфузивные и туфогенно-осадочные образования известны и в основании песчаников могилевской свиты Приднестровья (2), что является еще одним показанием к тому, чтобы отложения ольчедаевского, ломозовского, ямпольского и жеребиловского горизонтов, а также нижней и средней частей бернашевского горизонта, стратиграфически располагающиеся между туфогенным горизонтом каменской свиты (по Т. Ф. Евсееву) и образованиями цикла с палеофитологически охарактеризованным броницким горизонтом, сопоставлять только с надэфузивной толщой древнего палеозоя других районов Русской платформы.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
15 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Х. Дикенштейн, Палеозойские отложения юго-запада Русской платформы, Л., 1957. <sup>2</sup> Т. Ф. Евсеев, Зап. геол. фак. Харьковского унив., 12, 67 (1955).  
<sup>3</sup> О. В. Крашенинникова, Древние свиты западного склона Украинского кристаллического щита, Киев, 1956. <sup>4</sup> В. П. Курочкин, Докл. АН БССР, 1, № 3, 117 (1957).  
<sup>5</sup> А. С. Махнач, Древнепалеозойские отложения Белоруссии, Минск, 1958. <sup>6</sup> Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 1 (1955). <sup>7</sup> О. И. Никифорова, Стратиграфия палеобрахиоподы силурийских отложений Подднепровья, М., 1954. <sup>8</sup> Б. С. Соколов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 21 (1952). <sup>9</sup> М. Ф. Стащук, Геол. журн. АН УРСР, 17, в. 2, 38 (1957). <sup>10</sup> Н. М. Стражов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 12 (1953).  
<sup>11</sup> Б. В. Тимофеев, ДАН, 86, № 6, 1207 (1952). <sup>12</sup> П. Л. Шульга, Геол. журн. АН УРСР, 12, в. 4, 22 (1952). <sup>13</sup> T. H. Văscăuțăpău, An. Inst. Geological României, 15 (1931).

Член-корреспондент АН СССР М. Ф. МИРЧИНК, Н. А. КРЫЛОВ,  
А. И. ЛЕТАВИН и Я. П. МАЛОВИЦКИЙ

## ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКОГО РАЗВИТИЯ ЮГА ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР

За последние годы накоплен обширный геологический материал, позволяющий уточнить имеющиеся представления о мезо-кайнозойском этапе развития Предкавказья и юга Русской платформы. Для изучения закономерностей мезо-кайнозойского развития юга Европейской части СССР было проанализировано распределение мощностей крупных стратиграфических комплексов, соответствующих основным этапам геотектонического развития этой обширной территории. В качестве таких этапов были выделены нижнеюрский, среднеюрский, верхнеюрский, нижнемеловой, верхнемеловой, палеоцен-эоценовый, олигоцен-нижнемиоценовый (майкопский), среднемиоцен-среднеплиоценовый и верхнеплиоценово-четвертичный этапы. Для выяснения палеоструктурных соотношений были составлены схематические палеоструктурные карты поверхности палеозоя и кровли нижнего мела к началу каждого нового этапа развития. Проведенные исследования позволяют сделать следующие общие выводы.

1. После общего поднятия в конце палеозоя рассматриваемая территория с юрского времени начинает постепенно втягиваться в платформенные погружения. Основным лейтмотивом развития является постепенное вовлечение в погружения на каждом новом этапе новых участков платформы вплоть до верхнего мела (<sup>6</sup>); с олигоцена начинается постепенное расширение поднятий и связанная с этим общая регрессия, достигшая максимального развития в среднем плиоцене и в настоящее время. Таким образом, в развитии всего юга Европейской части СССР наблюдается единый крупный цикл геотектонического развития. Общая последовательность трансгрессии и сменившая ее регрессия развивались сложно. Общее развитие трансгрессии сопровождалось частными, сравнительно кратковременными регрессиями, а общая регрессия во второй половине цикла — частными и кратковременными расширениями морских бассейнов.

2. Постепенное развитие погружений и трансгрессий в мезозое происходило с востока и с юга. Развитие трансгрессий с востока на запад связывается, по-видимому, с влиянием огромной Каспийской зоны погружений (<sup>6</sup>). Трансгрессии, развивавшиеся субширотно с юга на север, следует, по-видимому, связывать с жизнью альпийской геосинклинальной области. Проведенный анализ геологической истории показал, что преобладание субмеридиональных, антикавказских, общих погружений имело место в течение юры, неокома и апта. Альбский век характеризовался примерно равным влиянием альпийской геосинклинальной области и Каспийской зоны погружений. Верхний мел характеризовался преобладанием субширотных простираций морского бассейна и изолиний мощностей отложений. В течение олигоцена, миоцена, и большей части плиоцена преобладали субширотные простирации в распределении мощностей и границ седиментационных бассейнов. Верхний плиоцен и четвертичное время знаменовались субмеридиональными простирациями бассейна и изолиний мощностей. Таким образом, максимальное влияние Каспийской зоны погружений в развитии общих погружений намечается в начале мезо-кайнозойского цикла и в самом его конце. Некоторую аномалию представляет собой в этом от-

ношении плиоцен-эоценовый этап, на протяжении которого субмеридиональные простирации играли существенную роль. В результате расширения погружений из Каспийской зоны погружений и альпийской геосинклинальной области участок, испытывающий поднятие, представлял собой угол, вдающийся вершиной на юго-восток. В процессе развития погружений и трансгрессий этот угол суши постепенно отступал на северо-запад, пока не занял в верхнем мелу и нижнем палеогене область открытого Донбасса. Таким образом, идеи А. П. Карпинского о том, что «в пределах части земной поверхности, занятой в настоящее время Европейской Россией, происходили последовательные колебания земной коры через смену погружений в широтном направлении с опусканиями меридиональными»<sup>(5)</sup>, находит свое блестящее подтверждение и для юга Европейской части СССР, где эти взаимно-перпендикулярные волны колебательных движений связываются, с одной стороны, с жизнью Кавказа, а с другой — с развитием огромной Каспийской зоны погружений. Весьма интересно, что наличие угла суши, вдающегося на юго-восток, замечательно подчеркивается характером распределения фаций, особенно в верхнем мелу, в палеоценовое и эоценовое время.

3. Волны погружений, распространяющиеся с востока на запад и с юга на север, составляли общий фон колебательных движений, который в значительной мере усложнялся развитием унаследованных (от герцинского этапа) структур в пределах эпигерцинской платформы. При этом в Предкавказье повсеместно наследовались в мезо-кайнозойском развитии крупные зоны поднятий и прогибов герцинского цикла<sup>(3)</sup>. К первым можно отнести Мечетинско-Величаевскую и Ленинградско-Прикумскую антиклинальные зоны, прослеживающиеся в субширотном направлении через все Предкавказье, секущие более крупные платформенные структуры и согласующиеся с геофизическими аномалиями. А в пределах Донбасско-Промысловской зоны наследовались и отдельные элементарные складки.

4. Тектоническая дифференциация Предкавказья и южной окраины Русской платформы в мезо-кайнозое проходила несколько различно: в пределах допалеозойской платформы в мезо-кайнозое продолжалось развитие структур I и II порядка, намеченных еще в палеозое, а в пределах эпигерцинской платформы платформенные структурные элементы в мезозое только начали формироваться. Основными факторами формирования платформенных структур в пределах эпигерцинской платформы являлось развитие унаследованных зон поднятий и прогибов и антикавказские волны колебаний, осложненные отдельными субмеридиональными структурными линиями, которые во времени были непостоянны<sup>(3, 8)</sup>. В конце палеогена в связи с развитием Кубано-Индольского и Терско-Каспийского передовых прогибов на формирование структур оказал существенное влияние региональный наклон слоев на юг. Тектоническая дифференциация территории, как известно<sup>(2)</sup>, может быть установлена по изменению мощностей стратиграфических комплексов на площади. Однако ряд фактов указывает на то, что развитие платформенных структур, в том числе и локальных, происходило еще до начала общих платформенных погружений и трансгрессий. На это указывает, в частности, характер распределения красноцветных пермо-триасовых отложений<sup>(7)</sup>. Чрезвычайно интересным фактом является обнаружение в пределах Предкавказья платформенного юрского магматизма. В Ипатовской и Выселковской опорных скважинах породы каменноугольного фундамента (перекрытые в этих районах альбскими отложениями) проявлены жилами дакитов. Определение абсолютного возраста последних аргоновым методом \* позволяет относить эти эфузивы к верхней (?) юре. В Ипатовской скважине возраст дакитов  $136 \pm 10$  млн. лет, в Выселковской  $116 \pm 10$  и  $124 \pm 10$  млн. лет. Обе указанные скважины расположены на бортах платформенных структур I порядка.

\* Определение произведено в Лаборатории геологии докембрия АН СССР по сборам А. И. Летавина.

о указывает, по-видимому, на довольно интенсивное развитие поднятий сопряженных с ним впадин, сопровождавшееся разрывами по бортам. Анализ мощностей стратиграфических комплексов показал, что наиболее значительная дифференциация происходила в течение альбского века и врхнемеловой эпохи. При этом структура поверхности палеозоя в основных чертах соответствует современному структурному плану.

5. Альпийские передовые прогибы, к которым ранее относилось все Предкавказье вплоть до долины Маныча (1), как это уже было показано рядом исследователей (3, 4, 9), занимают сравнительно узкие локальные участки и распадаются на две отдельные ванны — Кубано-Индольскую Терско-Каспийскую. Беломечетский (Восточно-Кубанский) прогиб не может быть отнесен к передовым прогибам и является чисто платформенным образованием — частью Средне-Кубанской впадины. Формирование Терско-Каспийского и Кубано-Индольского передовых прогибов началось в олигоцене и наиболее интенсивно проходило в среднем и верхнем миоцене, продолжаясь до настоящего времени. Передовые прогибы, захватив край эпигерцинской платформы, развились на фоне платформенных впадин.

6. В мезо-кайнозойской истории Предкавказья наблюдается сочетание наследованного (в широком смысле) развития и формирования новообразованных структур. Так, например, Промысловско-Олейниковская зона, примерно соответствующая в современном структурном плане Промыслово-Цубукскому валу, начиная с тоар (?)-ааленского времени представляла собой довольно глубокий прогиб, который в верхнем мелу начал редуцироваться и в третичное время был превращен в вал. При этом необычайно интересно, что, по геоморфологическим данным (10), Промысловско-Олейниковский прогиб приблизительно в его древних границах возрождается в новейшее время. Таким образом, для Промысловско-Олейниковской зоны имело место двукратное изменение знака движений. Другой пример новообразований и существенных перестроек структурного плана связан с Средне-Кубанской впадиной, особенно с ее северной частью — Расшеватским прогибом. Данная структура была намечена уже в меловое время, но особенно интенсивное ее развитие падает на палеоцен-эоценовый этап. При этом погружения захватили и Ставропольское водовое поднятие, которое в палеоцен-эоцене было опущено по отношению к районам Восточного Предкавказья, где в это время обособилась Прикумская поднятая зона. Майкопский этап характеризовался совершенно противоположным распределением зон поднятий и прогибов: районы Восточного Предкавказья испытывают более интенсивное погружение по сравнению с Центральным и Западным Предкавказьем. К среднему миоцену Прикумская поднятая зона как обособленная структура исчезла.

Наряду с подобными случаями имеются примеры унаследованного развития в течение мезо-кайнозоя. К структурам, характеризующимся устойчивым геотектоническим режимом, относится Ставропольское водовое поднятие, кряж Карпинского (точнее его западная и центральная части). Локальные структуры и субширотные зоны валообразных поднятий Предкавказья сами по себе характеризовались чрезвычайно устойчивыми тектоническими тенденциями.

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступило  
11 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Д. Архангельский, Введение в изучение геологии Европейской России, I., 1923. 2 В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники М., 1954. И. О. Брод, Л. А. Польтер, Д. В. Несмеянов, Приложение к 8 номеру Геол. нефти, 1958. 4 М. П. Казаков, Ю. М. Васильев, В. Я. Широков, Гр. МНИ, в. 22, 1958. 5 А. П. Карпинский, Изв. АН, № 1, 1894. 6 Н. А. Крылов, А. И. Летавин, Я. П. Маловицкий, ДАН, 125, № 6 (1959). 7 А. И. Летавин, Н. А. Крылов, ДАН, 125, № 4 (1959). 8 М. Ф. Мирчинк, Приложение к 8 номеру Геол. нефти, 1958. 9 М. В. Муратов, Сов. геол., сборн. 48 (1955). 10 М. В. Проничева, Геол. нефти, № 3 (1957).

Ф. С. МОИСЕЕНКО

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЛУБИННОГО СТРОЕНИЯ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА И РАЗМЕЩЕНИЕ  
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 17 IV 1959)

Центральный Казахстан, тектоническая структура которого сформировалась в результате главным образом докембрийского, каледонского и герцинского орогенезов, характеризуется неоднородностью гравитационного поля. Область, включающая Кокчетауское поднятие, Селеты, Тенизский район и восточную часть Тургайской впадины, выделяется наиболее высоким уровнем поля силы тяжести. Повышенным гравитационным полем характеризуется также и вторая область, образующая выгнутую на северо-запад дугу и охватывающая Чингиз, Баян-Аульский район, Карагандинский бассейн, Тенизскую впадину, Сарысу-Тенизский водораздел горы Улутау, Бетпак-Далу и обширную территорию от хр. Карагаты на западе до Чу-Илийских гор на востоке. Территория, заключенная внутрь указанной дуги, выделяется существенно пониженным полем силы тяжести, причем на бассейн р. Токрау и Сарыбулак приходится четко обозначающийся Центрально-Казахстанский гравитационный минимум, соединяющийся на юго-востоке с Северо-Джунгарским минимумом. Различие в среднем уровне поля силы тяжести колеблется от 30 мгл между первыми двумя областями до 60 мгл между Центрально-Казахстанским гравитационным минимумом и прилежащими районами. Устанавливается, что области с различным уровнем поля силы тяжести отвечают основным элементам герцинской структуры и различаются по возрасту завершающей складчатости (13).

Исследованиями Г. А. Гамбурцева, Б. Гутенберга, И. П. Косминской, Р. М. Деменицкой и многих других геофизиков в различных регионах Азии, Европы и Америки доказана связь особенностей гравитационного поля с глубинным строением земной коры (4-6, 10). Анализ гравитационных данных, геологических материалов и данных определения плотности горных пород по Центральному Казахстану приводит к заключению, что отмеченное выше различие в среднем уровне поля силы тяжести также обусловлено особенностями глубинного строения разных областей.

В общем структура земной коры в рассматриваемом регионе представляется следующей. Как и в близлежащих регионах (4), выше поверхности Мохоровичича здесь лежит, очевидно, так называемый «базальтовый слой» со скоростью продольных сейсмических волн 6,4 км/сек и вероятной плотностью около 2,85—2,90 г/см<sup>3</sup>. Выше он сменяется слоем с характеристиками соответственно 5,5 км/сек и 2,72—2,80 г/см<sup>3</sup>. Данный слой в литературе известен как гранитный ((4, 10) и др.) или гранодиоритовый (10). Судя по его наиболее вероятной плотности ~2,80 г/см<sup>3</sup>, он является скорее кварцево-диоритовым. Характер его подошвы, как и рельеф поверхности Мохоровичича, в Центральном Казахстане не изучен, кровля же его местами выходит на поверхность в виде кварцево-диоритовых и диоритовых интрузий. Принимая последние за выступы «диоритового» (точнее кварцево-диоритового) слоя, находим по данным гравиметрической съемки, что

ельеф кровли его относительно неровен и усложнен резкими выступами и впадинами. Изучение диоритовых и кварцево-диоритовых интрузий показывает, что диоритовый слой неоднороден: состав его варьирует от диоритового до гранодиоритового. Повышение основности его до габбро имеет место лишь в случаях его контаминации карбонатами. Возможно, диоритовый слой включает иногда также метаморфические и осадочные породы докембрия и нижнего палеозоя, близкие по плотности к диоритам.

Выше залегает не повсеместно, а нередко, видимо спорадически, разбитый собственно гранитный слой, сложенный гранитами, адамеллитами и отчасти гранодиоритами. Плотность его, по крайней мере в верхних горизонтах земной коры,  $2,62 \text{ г/см}^3$ . Граница гранитного слоя с диоритовым близ земной поверхности резка. У своей же подошвы граниты сменяются «диоритами», очевидно, постепенно, хотя и в коротком интервале. Описываемый слой не является сплошным. Он образует как бы линзовидные пластины мощностью до 14 км и протяженностью до 500 км при ширине до 100 км и более. Кровля гранитного слоя, как и его подошва, неровна и характеризуется наличием локальных впадин и выступов. Последние часто выступают на поверхности в виде гранитных интрузий.

Разрез земной коры в Центральном Казахстане венчает слой стратифицированных пород, иногда неправильно называемый в литературе седиментным<sup>(16)</sup>. Помимо осадочных отложений он включает также метаморфические и вулканогенные образования. Составляющие данный слой породы объединяются в ряд различных по возрасту и степени метаморфизма комплексов, каждый из которых обладает определенной плотностью, различной в разных районах. Средняя плотность описываемого слоя для юго-восточной части Центрального Казахстана равна  $2,67 \text{ г/см}^3$ . Слой стратифицированных пород, подобно гранитному, не является непрерывным.

В настоящее время недостаточно данных для сколько-нибудь удовлетворительной характеристики строения земной коры в каждой из намечающихся в Центральном Казахстане гравитационных областей. Выявляются лишь некоторые особенности структуры последних. Так, область Центрально-Казахстанского гравитационного минимума характеризуется наибольшей мощностью гранитного слоя, глубоким погружением кровли диоритов, прерывистостью развития и небольшой мощностью слоя стратифицированных пород. В области повышенного поля силы тяжести, окаймляющей минимум, гранитный слой сравнительно маломощен, имеет крупные раздувы, а местами, видимо, выклинивается; кровля диоритового слоя поднята сравнительно высоко; стратифицированные породы образуют мощный слой. Область с наиболее высоким уровнем гравитационного поля отличается спорадическим развитием гранитного слоя и, возможно, более высоким положением границы Мохоровичча, т. е. подошвы базальтового слоя.

В размещении рудных месторождений намечаются некоторые закономерности, обнаружающие связь с особенностями поля силы тяжести. Н. Г. Кассин еще в 1937 г. обратил внимание на то, что почти все полиметаллические месторождения Центрального Казахстана располагаются на территории к югу от г. Караганда<sup>(7)</sup>. Позднее А. С. Поляковым, Г. П. Капраловым и С. Д. Миллером (1953 г.) было подмечено, что подавляющее большинство их приходится на область Центрально-Казахстанского гравитационного минимума. Действительно, здесь располагаются такие крупные полиметаллические месторождения, как Карагайлы, Алайтыр, Аксоран II, Кайракты, Кень-чеку, Кызыл-Эспе, Акжал и многие другие. Среди них распространены kontaktово-метасоматические месторождения, представленные секущими и пластовыми кварцево-сульфидными, карбонатно-сульфидными, барито-сульфидными и сульфидными жилами и метасоматическими телами линзовидной или неправильной, сложной, формы<sup>(9)</sup>, часто сопровождаемыми мелкими линзами и прожилками.

Почти всегда четко устанавливается приуроченность их к разрывным нарушениям. Состав руд колеблется от мономинерального галенитового до полиминерального, при котором, помимо сульфидов свинца и цинка, присутствуют минералы меди, железа, мышьяка и пр. Нередко в пределах одного и того же месторождения встречаются как вкрапленные, прожилково-вкрапленные, так и агрегативные, сплошные, руды.

За пределами гравитационного минимума находится сравнительно не большое число полиметаллических месторождений и рудопроявлений, причем чаще всего они представлены штокверкообразными и пластовыми телами вкрапленных руд, нередко тяготеющими к одним и тем же стратиграфическим и литологическим горизонтам. Полезный компонент в руде обычно присутствует в виде мелкой, тонкой или рассеянной вкрапленности. Таковы месторождения Карагату, Джезказгана, Западного Прибалхашья и др. Часть геологов (<sup>9</sup>) на основании указанных выше особенностей считает рассматриваемые месторождения осадочными, большинство же исследователей вполне справедливо, как нам представляется, относит их к телетермальным (<sup>8, 15</sup>).

Относительно крупные полиметаллические месторождения, сходные с месторождениями области Центрально-Казахстанского минимума, здесь являются исключением (Гульшад), и для них обычны линзовидные, пластовые или седловидные формы (месторождения Александровской группы Майкаин и др.), существенно колчеданный характер руд и обогащенность их медью (<sup>3, 8</sup>).

Концентрация месторождений редких металлов в области Центрально-Казахстанского минимума силы тяжести выражена еще рельефнее. Здесь располагаются все крупнейшие и десятки мелких месторождений и рудопроявлений вольфрама и молибдена (Верхнее Кайракты, Караба, Шалгия, Байназар, Батыстау, Куу, Жанет, Акчатау и др.). Это преимущественно кварцево-жильно-гнейзеновые месторождения жильного и штокверкового типа (<sup>17, 18</sup>). Вне области минимума месторождения редких металлов развиты слабо и, как правило, промышленного интереса не представляют. Исключение составляют вторично-кварцитовые медные месторождения Бощекуль и Коунрад с рассеянным молибденовым оруднением и редкometальное — Восточный Коунрад.

Прямо противоположной закономерности подчинены в своем размещении медные месторождения. Подавляющее их большинство и все наиболее крупные из них — такие, как Коунрад, Джезказган, Бощекуль, Спасское, Акбастау, Кусмурун и др., — лежат за пределами гравитационного минимума. Напротив, в области последнего в настоящее время неизвестно ни одного значительного медного месторождения. Даже наиболее крупные из них (Успенское, Самамбет и др.) невелики по масштабам и относительно немногочисленны.

Железо-марганцевое оруднение палеозойского возраста, часто сопутствующее полиметаллическому, за пределами минимума представлено в основном пластовыми месторождениями (<sup>2, 17</sup>). Они обычно приурочены к верхам девона — низам карбона. Некоторые из них, возможно, осадочного происхождения. Встречаются здесь и скарновые железорудные месторождения и рудопроявления, но они невелики по масштабам и концентрируются преимущественно на относительно небольшой площади Атансорского и Баянаульского скарновых узлов (<sup>12</sup>), тяготеющих к окраинам крупных отрицательных аномалий. В области Центрально-Казахстанского минимума железное и железо-марганцевое оруднение имеет жильный (в Кайрактинской брахисинклинали) или скарновый (рудопроявления Кызыл-Эспинского, Каркаралинского и других районов) характер. Вообще здесь располагается большинство не только железорудных, но также редкometальных и полиметаллических скарнов (<sup>11</sup>). Отметим, наконец, что рудопроявления золота, характерные для месторождений северо-восточной и северной частей Центрального Казахстана, в пределах грави-

ационного минимума редки и скучны по своим масштабам. Максимальная концентрация рудопроявлений золота намечается в области наиболее высокого уровня поля силы тяжести (Северный Казахстан и Майкаинский район).

Указанные закономерности размещения рудных месторождений Центрального Казахстана в той или иной мере находят отражение в схемах П. Н. Кропоткина, Б.И. Борсуга, И. И. Чупилина, И. И. Князева, А. И. Семенова, Г. Н. Щербы и др. ((<sup>8, 16, 17</sup>) и др.).

Таким образом, в каледонидах и герцинидах Центрального Казахстана отчетливо устанавливается приуроченность, «лейкократового» оруденения к областям отрицательных, а «мезократового» — повышенных региональных аномалий силы тяжести. Намечается также некоторая корреляция между характером гравитационного поля и морфологическими особенностями рудных месторождений. Закономерность в связи особенностей поля силы тяжести и размещения месторождений полезных ископаемых для областей мезозойского и кайнозойского складкообразования была отмечена Б. А. Андреевым (<sup>1</sup>). Как видно из изложенного, она распространяется и на области древней, палеозойской, а возможно и докембрийской, складчатости.

Концентрация месторождений тех или иных элементов в определенных гравитационных зонах находит объяснение в различии строения земной коры в них. «Лейкократовое» оруденение (W, Mo, Zn и Pb — жильные) в Центральном Казахстане приурочено к областям мощного скопления гранитов, а «мезократовое» (Cu; Zn и Pb — колчеданные и телетермальные; Au) — к областям высокого положения диоритового (гранодиоритового?) поля и сласю или даже спорадического развития гранитов. Кажущиеся исключения из этого правила в действительности подтверждают его. Так, зоны металлических рудопроявлений Баянаульского и Коунрадского районов тяготеют к местным крупным раздувам (линзам?) гранитного слоя. Строение верхних частей земной коры, по-видимому, является определяющим для пространственного размещения рудных месторождений. Уже на фоне этого проявляется влияние на концентрацию руд факторов структурного и литологического контроля, за которыми некоторые авторы признают главенствующее значение ((<sup>8, 14</sup>) и др.). Изучение глубинного строения, особенностей же верхних слоев земной коры, металлоносных регионов представляется поэтому одной из первоочередных практических задач геофизики и геологии.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
16 IV 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. А н д р е е в, ДАН, 121, № 6 (1958). <sup>2</sup> В. Ф. Б е с п а л о в, Сов. геол. сб. 31 (1948). <sup>3</sup> Ф. И. Б ольфсон, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 70 (1945). <sup>4</sup> Г. А. Г а м б у р ц е в и д р., ДАН, 105, № 1 (1955). <sup>5</sup> Г. А. Г а м б у р ц е в и д р., Изв. АН ((СР, сср. геофиз., № 9 (1956). <sup>6</sup> Р. М. Д е м е н и ц к а я, Сов. геол., № 6 (1958). <sup>7</sup> Н. Г. К а с с и н, Геол. сб. геол., 7, № 8 (1937). <sup>8</sup> И. И. К н я з е в, Матер. ЕСЛЕИ, сср. сср., в. 19 (1956). <sup>9</sup> М. М. К онст анти н о в, Изв. АН СССР, сср. геол., № 2 (1954). <sup>10</sup> И. П. К ос ми н с к а я и д р., Изв. АН ССР, сср. геофиз., № 10 (1958). <sup>11</sup> Л. А. М и ро шни чен к о, Изв. АН КазССР, сср. геол., в. 20 (1955). <sup>12</sup> Л. А. М и ро шни чен к о, Изв. АН КазССР, сср. геол., в. 4 (1957). <sup>13</sup> Ф. С. М о сеен к о, Уч. зап. Лен. геол. унив., № 225 (1957). <sup>14</sup> К. И. С ат па е в, Изв. АН КазССР, сср. геол., в. 20 (1955). <sup>15</sup> А. И. Семенов, Сов. геол., сб. 58 (1957). <sup>16</sup> Г. К. Т в а л т вад з е, Собр. АН ГрузССР, 20, № 4 (1958). <sup>17</sup> Г. Н. Щ е р б а, Изв. АН КазССР, сср. геол., в. 23 (1956). <sup>18</sup> Г. Н. Щ е р б а, Изв. АН КазССР, сср. геол., в. 4 (1958). <sup>19</sup> Н. R e i c h, Geol. Rundschau, 46 (1957).

А. С. НЕХОРОШЕВ

## К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ГЕЙЗЕРОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 15 IV 1959)

Гейзером называется источник, периодически выбрасывающий на поверхность паро-водяную смесь.

Существующие теории по объяснению механизма действия гейзеров зачастую противоречат друг другу и не дают правильного объяснения этого явления (5-9). Более того, для объяснения причин появления гейзеров авторами привлекаются как обязательные ряд условий, которые при детальном рассмотрении их роли оказываются совершенно излишними и принципиально не меняют истинной картины этого природного явления.

Рассматривая все теории по объяснению механизма действия гейзеров и причин их периодичности, приходим к выводу, что все теории сходятся в одном: извержение воды из гейзеров связано с вскипанием на той или иной глубине перегретой воды, которая с шумом и большой силой выбрасывается вверх на десятки метров от поверхности земли. Источники нагрева в этих теориях разные. Начиная с Ланга (9), всеми учеными для объяснения периодичности извержения и его прекращения решающая роль приписывалась охлажденной воде, которая поступала в канал из водоносных горизонтов и прекращала фонтанирование гейзера и его пароотделение. При отсутствии притока охлаждаемой воды, по их мнению, гейзеров не было бы, а был бы кипящий источник, или фумарола, непрерывно отделяющая пар.

Наблюдение за гейзерами показывает, что их действие не имеет тесной генетической связи с притоком из вне холодных вод.

Термодинамически невозможно даже небольшие количества воды превратить полностью в пар за счет ее внутреннего теплосодержания. В пар превращается только часть воды, соответственно избыток теплосодержания воды по сравнению с ее теплосодержанием при данном давлении насыщения. Поэтому выводы (5, 6) о непрерывности парообразования и полном переходе нагретой воды в пар термодинамически неверны и не соответствуют действительности — от них следует отказаться.

Питание всех камчатских, новозеландских, исландских гейзеров осуществляется горячими водами с температурой больше 100°, циркулирующими в недрах Земли. Перед извержением пластовое давление уравновешивается давлением столба воды в канале гейзера ( $P_g \approx H_{\text{скв}} \gamma_b$ ). Во время извержения давление на забой резко падает, так как часть воды из канала выброшена. Благодаря возникающему перепаду давлений в опустошенный канал поступает горячая вода из водоносного горизонта.

$$Q = 2\pi \frac{K_t M}{\ln \frac{R}{r}} S = 2\pi \frac{K_t M}{\ln \frac{R}{r}} \frac{P_g - H \gamma_{\text{см}}}{\gamma_b},$$

где  $Q$  — количество воды, поступающей в канал;  $K_t$  — коэффициент фильтрации (м/сек) при  $t > 20^\circ$ ;  $M$  — мощность водоносного горизонта,  $R$  — ра-

иус влияния;  $r$  — радиус канала или скважины;  $S$  — величина понижения уровня,  $P_r - H\gamma_{cm}$  — разность давлений;  $\gamma_b$ ,  $\gamma_{cm}$  — удельный вес воды, меси, соответственно.

Если приток в канал равен  $m$  кг/сек с  $t = t_0$  в момент времени  $\tau$ , то из него при давлении в канале  $P < P_n$  будет образовываться пар в количестве  $X$  кг.  $X = \frac{i - i'}{i'' - i} m$ , где  $i$  — теплосодержание воды при давлении  $P$ ;  $i''$  — теплосодержание образующегося пара при давлении  $P$ .

Образовавшийся пар в количестве  $X$  кг и оставшаяся вода в количестве  $(m - X)$  кг будут иметь  $t$ , соответствующее  $t_n$  при данном давлении  $P$ ;  $t_n < t_0$ . После отделения  $X$  кг пара для поддержания процесса парообразования необходим приток тепла, который подводится с вновь поступающей водой. В следующий момент времени в канал поступает  $m$  кг воды, а  $t_1$ , так как оставшаяся вода  $(m - X)$  кг поднялась в канале и уменьшила первоначальное понижение на величину  $\frac{(m - X)v'}{\pi r^2}$ , где  $v'$  — удельный объем жидкости.

В скважину приносится тепло в количестве  $m_1 i$ , которое идет на перегрев остивающей воды на  $\Delta t$  ( $m - X$ ) кг и на парообразование. Чтобы  $(m - X)$  кг воды с  $t = 100^\circ$  закипели, необходимо, чтобы на центрах парообразования температура была выше на  $\Delta t$ , чем  $t_n$ . Без этого кипение невозможно. Баланс прихода и расхода тепла, поступающего в канал, равен  $m(i - i_n) = Nc\Delta t + Xr$ , где  $m$  — количество питающей воды;  $i$  — теплосодержание поступающей воды;  $i_n$  — теплосодержание воды в канале при давлении насыщения;  $N$  — количество воды в канале;  $\Delta t$  — величина перегрева;  $c$  — теплоемкость воды;  $r$  — скрытая теплота парообразования;  $X$  — количество образующегося пара. Для нашего случая баланс равен  $m_1(i - i_n) = (m - X)c\Delta t + X_1r$ . Так как по мере подъема воды в канале  $m$  уменьшается в силу уменьшения  $dS/dt < 0$ , а  $N$  растет, то количество тепла, идущего на парообразование, сокращается и, следовательно, уменьшается  $X$ ; через некоторое время  $\tau$  весь излишек тепла  $m(i - i_n)$ , который в первоначальный момент целиком шел на парообразование, теперь должен расходоваться на перегрев воды, и на парообразование его будет не хватать.

Таким образом, уже в отсутствие посторонних факторов, которые могут оказывать охлаждающее действие, сама вода гейзера в процессе наполнения канала будет снижать парообразование и со временем сама его прекратит. Поэтому привлекать охлаждение воды, которое погашало бы процесс парообразования, совершенно излишне. Вода, вскипая за счет внутреннего теплосодержания, сама себя охлаждает.

Приток со стороны охлажденных вод только увеличивает цикл действия гейзеров, увеличивает период прогрева воды и уменьшает стадию извержения.

В постоянно действующих кипящих источниках все тепло, подводимое водой, поступающей в канал  $m(i - i_n)$ , идет на парообразование (за вычетом потерь тепла в породе), которое происходит только на устье источника. При этом оставшаяся вода  $(m - X)$  не остается в канале скважины, изливается из источника.

Можно сформулировать необходимые и достаточные условия возникновения гейзерного режима.

Достаточные условия — это условия, обеспечивающие возможность вскипания перегретой воды в канале скважины, даже если эта вода перед началом извержения не доходит до поверхности.

В природных условиях отличие гейзеров от постоянно кипящих источников заключается в том, что у первых кипение начинается внутри столба воды в канале, а у вторых оно происходит только на месте выхода воды на поверхность.

Гейзеры обладают более широкими каналами, в которых вода движется с небольшой скоростью, а в источниках вода поднимается к поверхности по узким трещинам, препятствующим вскипанию ее внутри узких полостей.

Необходимые условия — это условия, при которых с определенного момента после начала извержения кипение по всему столбу жидкости в канале сменяется поверхностным кипением поступающей воды с отделением пара; охлаждающаяся после парообразования жидкость должна при этом оставаться в канале.

После начала фонтанирования гейзера кипение быстро захватывает весь объем перегретой воды, которая выбрасывается за счет увеличения объема паро-водяной смеси.

Вновь поступающая снизу перегретая вода отделяет  $X$  кг пара, остывает до  $t_h$ ; оставшиеся ( $m - X$ ) кг воды с  $t_h < t_0$  не удаляются, а, постепенно на- капливаясь в канале, прекращают парообразование.

В кипящих источниках вода после отделения пара целиком удаляется из грифона самотеком, и к устью вновь поступает перегретая вода, которая опять целиком удаляется, т. е. соблюдается условие непрерывности движения потока и сохранение теплового баланса.

Для непрерывной работы гейзера необходимы следующие условия.

1. Необходимо исключить возможность вскипания воды на глубине в канале. Этого можно достичь созданием дополнительного противодавления на устье гейзера, которое должно быть выше давления насыщения на любой глубине.

2. Нужно, чтобы вместе с  $X$  кг образовавшегося пара из канала полностью удалялась вся вода ( $m_1 = (m - X)$  кг), оставшаяся после отделения пара, т. е. чтобы соблюдалось условие непрерывности движения потока.

3. Для естественной непрерывности действия необходимо, чтобы напор над поверхностью земли был выше давления насыщения для данной температуры воды.

Гейзерный режим всегда будет возникать в широких каналах, которые вскрывают водоносные горизонты с напором на устье  $P \geq P_h$  и не обладают большим расходом воды на устье.

При бурении для использования горячих вод в энергетических целях следует иметь в виду появление гейзерного режима в скважинах, что является очень нежелательным явлением при их использовании. Поэтому нужно уметь предотвращать искусственно гейзерный режим.

Правильное понимание действия гейзеров и процессов парообразования в скважинах открывает большие возможности при использовании термальных вод в народном хозяйстве и особенно при разведке месторождений горячих вод. Подробнее на этом вопросе мы остановимся в особой работе.

Лаборатория вулканологии  
Академии наук СССР

Поступило  
14 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. С. Кутателадзе, Основы теории теплообмена, М., 1957. <sup>2</sup> С. С. Кутателадзе, Теплопередача при конденсации и кипении, М., 1954. <sup>3</sup> М. А. Михеев, Основы теплопередачи, М., 1951. <sup>4</sup> А. М. Литвин, Техническая термодинамика, М.—Л., 1956. <sup>5</sup> С. И. Набоков, Тр. Лаб. вулканологии АН СССР, № 8, 1955. <sup>6</sup> Т. М. Устинова, Камчатские гейзеры, М., 1955. <sup>7</sup> Е. Т. Айлен, А. Е. Дэй, Hot springs of Yellowstone National Park, Carnegie Inst., 1935. <sup>8</sup> Р. Бунсен, Physische Beobachtung über die Hauptsächlichsten Geyser Islands, 1847. <sup>9</sup> Н. О. Ланг, Über Bedingungen der Geyser, Göttingen gelehrte Nachrichten (1880). <sup>10</sup> Sappa, Mercuri, Bull. Volcanol., ser. 2, 16 (1955).

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

А. Ш. ГАЛСТЯН

ОБ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ И ИНТЕНСИВНОСТИ  
ДЫХАНИЯ ПОЧВЫ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 25 III 1959)

В настоящее время существуют различные взгляды на изучение биологической активности почвы с помощью определения ферментов. Купревич<sup>(1)</sup> и Гофман<sup>(2)</sup> на основании своих исследований считают, что активность ферментов является показателем биологической активности и плодородия почвы.

Кёпф<sup>(3)</sup> и Дробник<sup>(4)</sup> утверждают, что активность ферментов не может служить критерием общей биологической активности и показателем плодородия почвы. К такому заключению они пришли на основании данных,казывающих, что между активностью ферментов и интенсивностью дыхания почвы нет прямой связи. Следует отметить, что продуцирование углекислоты эти авторы сравнивали с активностью гидролаз, в частности карбогидраз почвы.

Возникает вопрос, следует ли ожидать прямой корреляции между активностью гидролаз, катализирующих гидролитические реакции, и продуцированием углекислоты, являющимся результатом окислительных и восстановительных процессов. Поскольку дыхание рассматривается как процесс мобилизации и переноса водорода в цепи ферментов навстречу активированному в соответствующих системах кислороду, то интенсивность дыхания должна коррелировать с активностью оксидаз, а не гидролаз. Активность окислительных ферментов почвы почти не изучена. Между тем, они играют важную роль в процессах разложения и синтеза органического вещества в почве. Установлено, что фенолоксидазы миксобактерий участвуют в реакциях образования гуминовой кислоты<sup>(5)</sup>.

Для исследования были взяты образцы из пахотного слоя различных типов почв Армении. Учитывая динамичность активности ферментов и интенсивности дыхания, мы с целью получения сравнимых данных брали образцы почвы в первой половине апреля. Образцы высушивались до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в тени. Затем воздушно-сухая почва тщательно очищалась от корней и просеивалась через сито с отверстиями диаметром в 1 мм, после чего сразу поступала в анализ. Активность гидролаз определялась по методике Купревича<sup>(1)</sup> и Гофмана<sup>(7, 8)</sup>. Активность ферментов для каждой почвы определялась как в воздушно-сухих образцах, так и в образцах почв, стерилизованных сухим жаром и сушильным шкафом при 180° в течение 3 час. В опытах контролем служили не только стерилизованные почвы, но и соответствующие субстраты без почвы. Для определения активности карбогидраз после экспозиции субстратов почвой учитывались по Бертрану редуцирующие сахара (образовавшиеся за сутки). Каталаза определялась газометрически, путем измерения количества выделяющегося кислорода при 18—20°.

Активность пероксидазы и полифенолоксидазы определялась следующим образом<sup>(6)</sup>. Навеска почвы (5 г) помешалась в коническую колбу емкостью 100 мл. Туда же прибавлялось 100 мл дистиллированной воды и 0,5 мл толу-

ола, и содержимое встряхивалось на ротаторе в течение 20 мин. Затем вытяжку фильтровали (фильтрат должен быть совершенно прозрачным). Инкубация вытяжки с субстратом производилась в 50-миллиметровых мерных колбах с притертными пробками. В мерные колбы приливали по 10 мг 1% раствора а пирогаллола, 2 мл 0,5% перекиси водорода, затем прибавляли 20 мл фильтрата. Параллельно на плитке нагревали остальную часть фильтрата с обратным холодильником в течение 15 мин., охлаждали и 20 мл охлажденного фильтрата прибавляли в колбу в качестве контроля. В опыте контролем служил не только стерилизованный фильтрат, но и субстраты без фильтрата. Затем колбы закрывали пробками и оставляли в термостате (30°) на 30 мин. По истечении соответствующего времени реакцию прекращали прибавлением 5 мл 20% се-  
ной кислоты. Затем прибавляли серный эфир, взбалтывали и эфирный раствор пурпургалии подвергали фотоколориметрированию. Так же приемом определялась активность полифенолоксидазы только без добавления перекиси водорода. Активность ферментов выражалась в миллиграммах пурпургалина.

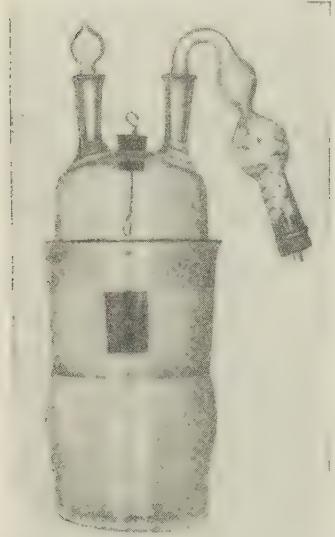


Рис. 1. Прибор для определения дыхания почвы

кой с подвешенными к ней 10 г почвы. Одновременно ставится контрольный прибор, куда приливается 25 мл барита для учета углекислоты воздуха, находящегося в сосуде. Приборы ставятся в термостат (30°) на 24 часа. После этого избыток гидрата окиси бария в присутствии 1—2 капель фенолфталеина титруется 0,05 N соляной кислотой. Разница в количестве HCl (мл), прошедшей на титрование в контроле и в опыте, даёт количество углекислоты, выделенной при дыхании почвы.

Активность ферментов и интенсивность дыхания нами определялась в окультуренных, плодородных почвах Армении и в менее плодородной неокультуренной почве из Шаумянского района. Результаты определены приводятся в табл. 1.

Эти данные указывают на то, что в различных типах почв не существует прямой связи между активностью гидролаз и интенсивностью дыхания. В черноземах и темно-каштановых почвах обнаруживается сравнительно высокая активность карбогидраз и уреазы, между тем как интенсивность дыхания низкая. Здесь обнаруживается также низкая активность оксидаз и каталазы. Хотя каталаза является ферментом расщепления, все же наличие в простетической группе геминного железа приближает ее к окислительным ферментам. Поэтому в тех почвах, где обнаруживается сравнительно высокая активность оксидаз и каталазы, продукция углекислоты при дыхании большая. Следовательно, интенсивность дыхания находится в коррелятивной связи с активностью оксидаз и каталазы.

Исследования показали, что на основании данных определения активности отдельных ферментов трудно оценить общую биологическую активность почвы. Для подтверждения сказанного приведем в качестве примера почвы, полученные на двух плодородных почвах: черноземе из Степанаванского района и бурой культурно-поливной почве из Ааратской равнины.

Таблица 1

Активность ферментов и интенсивность дыхания некоторых типов почв

Почва	Инвертаза, мг глюкозы на 1 г сух. почвы за сутки	Амилаза, мг мальтозы на 1 г сух. почвы за сутки	$\beta$ -Глюкозидаза, мг глюкозы на 1 г сух. почвы за сутки	Уреаза, мг азота на 1 г сух. почвы за сутки	Интенсивность дыхания, мг $\text{CO}_2$ на 100 г почвы за сутки	Пероксидаза, мг гурунгалина на 100 г почвы за 30 мин.	Полифенолоксидаза, мг пурпургалина на 100 г почвы за 30 мин.	Каталаза, $\text{O}_2$ в 1 см <sup>3</sup> на 1 г почвы за 1 мин.
Чернозем, выщелоченный (Степанаван, озимая пшеница)	35,1	3,9	4,3	2,4	5,4	6,4	4,9	1,2
Темно-каштановая (артуни, озимая пшеница)	21,6	2,5	2,4	1,4	6,5	7,9	6,4	3,4
Каштановая (Спитак, озимая пшеница)	15,3	2,4	0,9	1,6	25,2	15,6	12,8	6,2
Светло-каштановая (асаргечар, озимая пшеница)	12,3	1,8	1,1	0,6	28,1	16,8	15,3	5,9
Бурая, культурно-посевная (Октемберян, топок)	6,0	1,4	0,3	0,5	27,5	17,1	15,4	5,4
Светло-бурая (Шаумян, кукуруза)	4,2	1,6	0,25	0,95	12,7	9,7	8,5	3,8

Активность инвертазы, амилазы,  $\beta$ -глюкозидазы и уреазы в черноземе высокая, а в бурой культурно-поливной почве очень низкая. Насоборот, в черноземе активность пероксидазы, полифенолоксидазы, каталазы и интенсивность дыхания сравнительно низкая, а в бурой культурно-поливной высокая. Несколько иная картина получена на светло-бурая, менее плодородной почве (гумус 1,44%, N 0,12%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,126%, K<sub>2</sub>O 1,77%, 64 тыс. микроорганизмов на 1 г сухой почвы). Эта почва имеет не только низкую активность гидролаз, но и (по сравнению с каштановой бурой культурно-поливной почвой) сравнительно низкую активность кисидаз, каталазы и интенсивность дыхания. Следовательно, для того чтобы иметь представление об общей биологической активности и плодородии почвы, не следует ограничиваться определением активности отдельных ферментов, а необходимо изучать активность различных групп ферментов интенсивность дыхания почвы.

По активности отдельных ферментов трудно оценить общую биологическую активность почвы, так как их действие характеризуется строгой специфичностью. Однако они дают наглядные показатели направленности иохимических процессов, в почве. Например, в черноземах и темно-каштановых почвах гидролитические процессы выражены намного интенсивнее, чем окислительно-восстановительные, а в бурых и каштановых почвах — оборот.

Активность ферментов и интенсивность дыхания в различных типах почв одинаковая. Это обуславливается тем, что каждый тип почвы в связи ее генезисом, состоянием и внешними условиями и растительным покровом отличаются как содержанием абсолютного количества микрорганизмов, так и их разновидностями. Поскольку активность ферментов показывает

направленность биохимических процессов, она может служить дополнительной характеристикой биологической активности и плодородия почвы.

Лаборатория агрохимии  
Академии наук АрмССР

Поступило  
21 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Ф. Купревич, ДАН, 79, № 5, 863 (1951). <sup>2</sup> Е. Hofmann, Zs. Acke und Pflanzenbau, 100, 31 (1955). <sup>3</sup> Н. Копрф, Zs. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkundl. 64, 138 (1954). <sup>4</sup> Я. Дробник, Почзоведение, 12, 62 (1957). <sup>5</sup> М. М. Кононова, Микробиология, 18, 2 (1949). <sup>6</sup> А. Ш. Галстян, Докл. АН АрмССР, 26, 5, 28 (1958). <sup>7</sup> Е. Hofmann, G. Hofmann, Biochem. Zs., 325, Н. 4, 329 (1953).  
<sup>8</sup> Е. Hofmann, W. Schmidt, Biochem. Zs., 324, Н. 2 (1953).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. ДОРОФЕЕВ

ОБ ОЛИГОЦЕНОВОЙ ФЛОРЕ с. КОЗЮЛИНО В УСТЬЕ р. ТОМИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 8 V 1959)

Два больших образца пород, взятых М. Г. Горбуновым в обнажении первого берега р. Томи, близ ее устья, у с. Козюлино, еще в 1951—1952 гг. были любезно присланы мне для исследования вместе с геологическими иными о разрезе. Третичные отложения с растительными остатками здесь скрываются в низкую воду на речной косе, примерно в 1,3 км к югу от села. Снованием косы является древний оползень, сверху прикрытый галькой.

75 м от начала косы М. Г. Горбуновым был сделан раскоп, который снизу верх вскрыл следующие слои:

1. Глина в сыром состоянии голубовато-серая	0,3—0,9 м над урезом
2. Песок темно-серый с линзами растительной трухи	0,9
3. Коричневато-серая, песчанистая, слюдистая глина	1,2
4. Бурый уголь, листоватый	0,6
5. Песчанистая глина	0,8
6. Желтовато-серый песок с конкрециями сидерита, содержащими отпечатки листьев третичных растений	2,2
Размы	

Образцы для исследований взяты в горизонтах 2 и 4. После обработки в лабораторных условиях из образцов выделены мегаспоры, сеяна, плоды и другие остатки, по которым были сделаны определения. Результаты исследований сведены в табл. 1.

Третичная, послечеганская толща всей Западной Сибири содержит очень большое количество хорошо сохранившихся остатков растений в виде сеян и плодов, однако и палеоботанически и геологически изучена она еще очень слабо. Вполне естественно, что при первых данных, полученных из случайно собранных и небольших по объему образцов, особенности флоры каждого горизонта этой толщи не выявляются достаточно полно. В то же время, начиная с самого основания и до верхнего конца эта, казалось бы естественная, толща литологически различных песков, глин и бурых углей содержит удивительно однообразные комплексы очень богатой и совершенно чуждой для современной Западной Сибири флоры. Это обстоятельство, прежде всего, свидетельствует о древности западно-сибирской флоры во всех ее проявлениях, известных к настоящему времени по публикациям, а также и о значительно более узких стратиграфических границах этой западно-сибирской третичной толщи, исследовавшейся палеоботанически.

Олигоценовый возраст многих западно-сибирских третичных флор, например тавдинской, томской и реженской, уже не вызывает сомнений у исследователей. Названные флоры практически ничем не отличаются от широко распространенных в Западной Сибири буроугольных флор типа арской, козюлинской и др., и И. Г. Зальцман<sup>(10)</sup> справедливо помещает эти отложения в средний олигоцен, хотя М. Г. Горбунов<sup>(2)</sup> считает их миоценовыми. Каждая из буроугольных флор Западной Сибири не беднее по

составу, а, следовательно, и не моложе по возрасту олигоценовых флор Казахстана, хотя состав их несколько различается, что может объясняться широтными различиями.

Несколько беднее буроугольных флоры Киреевского, Кожевникова и Воронова на Оби, которые П. А. Никитин (12) и М. Г. Горбунов (1) относят

Таблица 1

Флора	Листоватый бу- рый уголь Песок	Флора	Листоватый бу- рый уголь Песок	Флора	Листоватый бу- рый уголь Песок
<i>Azolla ventricosa</i> Nikit.	+	<i>Fagus cf. decurrens</i> C. et E. M. Reid	+	<i>Paliurus sp.</i>	+
<i>Salvinia sibirica</i> Dorof. sp. n.	+	<i>Morus sibirica</i> Dorof.	+	<i>Vitis tomskiana</i> Do- rof. sp. n.	+
<i>Salvinia</i> sp.	+	<i>Aphananthe tenuicos- tata</i> Dorof. sp. n.	+	<i>Parthenocissus elonga- ta</i> Dorof. sp. n.	+
<i>Taxodium dubium</i> (Sternb.) Heer	+	<i>Brasenia</i> sp.	+	<i>Ampelopsis rotunda- toides</i> Dorof.	+
<i>Glyptostrobus euro- paeus</i> (Br.) Heer	+	<i>Ceratophyllum sub- mersum</i> L.	+	<i>Actinidia spinosa</i> Szafer	+
<i>Sparganium</i> sp.	+	<i>Sinomenium cantalase</i> (E. M. Reid) Dorof.	+	<i>Hypericum e gr. co- riaceum</i> Nikit.	+
<i>Potamogeton</i> sp.	+	<i>Magnolia</i> cor Ludwig	+	<i>Diclidocarya Menzelii</i> E. M. Reid	+
<i>Caldesia proventi- tia</i> Nikit.	+	<i>M. tomskiana</i> Dorof. sp. n.	+	<i>Decodon gibbosus</i> E. M. Reid	+
<i>Stratiotes tubercu- latus</i> E. M. Reid	+	<i>Liriodendron geminata</i> Kirchh.	+	<i>D. sibiricus</i> Dorof. sp. n.	+
<i>Dulichium marginatum</i> (C. et E. M. Reid) Dorof. comb. n.	+	<i>Polanisia sibirica</i> Ni- kit.	+	<i>Nyssa disseminalata</i> (Ludw.) Kirchh.	+
<i>Carex</i> sp.	+	<i>Aldrovanda intermedia</i> Reid et Chandler	+	<i>Aralia longisperma</i> Dorof. sp. n.	+
<i>Epipremnum orna- tum</i> Reid et Chandler	+	<i>Liquidambar</i> sp.	+	<i>A. tertaria</i> Dorof. sp. n.	+
<i>E. cristatum</i> Nikit	+	<i>Hamamelidaceae</i> gen.	+	<i>Aralia</i> sp. n.	+
<i>Spirematospermum</i> <i>Wetzleri</i> (Heer) Chandler	+	<i>Eucommia europaea</i> Maedler	+	<i>Cornus Gorbunovii</i> Dorof.	+
<i>Juglans tomiensis</i> Gorb.	+	<i>Rubus tomskiana</i> Do- rof. sp. n.	+	<i>C. tertaria</i> Dorof. sp. n.	+
<i>Pterocarya</i> sp.	+	<i>Allanthus tertaria</i> Dorof.	+	<i>Styrax Dravertii</i> Do- rof. sp. n.	+
<i>Leitneria tertaria</i> Dorof.	+	<i>Phyllanthus triquetrus</i> (Nikit.) Dorof. comb. nov.	+	<i>Halesia crassa</i> (C. et E. M. Reid) Kirchh.	+
<i>Alnus kireevskiana</i> Dorof.	+	<i>Euphorbia</i> sp.	+	<i>Teucrium</i> sp.	+
<i>A. tertavia</i> Dorof. sp. n.	+	<i>Acer</i> e sect. <i>Platano-</i> <i>idea</i> Pax	+	<i>Sambucus</i> sp.	+
<i>Carpinicarpus lon- gistylus</i> Nikit.	+	<i>A. e sect. Palmata</i> Pax	+		

к нижнему плиоцену. И. Г. Зальцман (10) не без основания оставляет толщу осадков с флорами этого типа (зятьковская подсвита) в верхнем олигоцене так как эти флоры в значительной степени сохранили аркотретичный комплекс буроугольных и более древних западно-сибирских флор, который трудно представить для миоцена этой территории. Очень показательно, что во флорах Киреевского, Кожевникова и Воронова и во многих флорах этого же типа с Иртыша совсем не представлены элементы таежной флоры, господствовавшей на Русской равнине с самого начала плиоцена, и это обстоятельство ставит под сомнение даже миоценовый возраст названных флор.



Рис. 1. 1—*Magnolia* cor. Ludwig, семя,  $3\times$ ; 2, 3—*Magnolia* tomiskiana Dorof., семена  $3\times$ ; 4—*Halesia* crassa (Reid) Kirchb., эндокарп,  $2\times$ ; 5—*Fagus* cf. *decurrens* Reid., плоска,  $2\times$ ; 6, 7—*Aphiamanthe* tenuicostata Dorof., эндокарп,  $6\times$ ; 8—12—*Carpinocarpus longistylus* Nikit., эндокарп,  $6\times$ ; 13, 14—*Alnus* kirtevskiana Dorof., крылатки,  $6\times$ ; 15—17—*Alnus* tertaria Dorof., крылатки,  $6\times$ ; 18, 19—*Amelanchier rotundifolia* Dorof., семена,  $6\times$ ; 20—24—*Vitis* tomiskiana Dorof., семена,  $6\times$ ; 25—28—*Parthenocissus elongata* Dorof.,  $6\times$ ; 29—32—*Aralia* longisemina Dorof., семена,  $6\times$ ; 33, 34—*Aralia* tertaria Dorof., семена,  $6\times$ ; 35—*Styrax* Dravetii Dorof., семя,  $4\times$ ; 36—*Cornus* tertaria Dorof., эндокарп,  $7\times$



Рассматриваемая козюлинская флора — типичная арктотретичная флора по составу, и в возрастном отношении она может сопоставляться с любой олигоценовой флорой Казахстана.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова  
Академии наук СССР

Поступило  
8 V 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Г. Горбунов, ДАН, 77, № 1 (1951). <sup>2</sup> М. Г. Горбунов, Бот. журн., 31, № 5 (1956). <sup>3</sup> М. Г. Горбунов, С. Б. Шацкий, ДАН, 97, № 6 (1954). <sup>4</sup> М. Г. Горбунов, И. А. Баркалов, ДАН, 105, № 5 (1955). <sup>5</sup> П. И. Дорофеев, ДАН, 101, № 5 (1955). <sup>6</sup> П. И. Дорофеев, ДАН, 102, № 6 (1955). <sup>7</sup> П. И. Дорофеев, Сборн. пам. А. Н. Криштофовича, М.—Л., 1957. <sup>8</sup> П. И. Дорофеев, ДАН, 123, № 1 (1958). <sup>9</sup> П. И. Дорофеев, ДАН, 123, № 3 (1958). <sup>10</sup> И. Г. Альциман, Матер. по геол. Зап. Сибири, в. 61 (1958). <sup>11</sup> Б. В. Мизеров, Тр. Омск. гос. унив., сер. геол., 124, 1953. <sup>12</sup> П. А. Никитин, ДАН, 61, № 6 (1948). <sup>13</sup> В. А. Хахлов, Л. А. Рагозин, Геол. карта СССР, объясн. зап. к листу 0—45 (Томск), 1949.

Г. А. ЧЕРНОВ

О НИЖНЕДЕВОНСКОМ МОЛЛЮСКЕ HERCYNELLA  
НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 5 V 1959)

Летом 1958 г. мною детально изучались девонские отложения на западном склоне Полярного Урала. Исследованию подвергались рр. Аяч-яга и Лек-Елец. На последней из них, прорезающей южную оконечность хр. Енганэ-лэ, в большом количестве были обнаружены моллюски *Hercynella*.

Остатки *Hercynella* найдены в двух горизонтах нижнего девона, слагающего восточное крыло Енганэ-пэйского поднятия.

В нашем распоряжении оказалась довольно богатая коллекция *Hercynella* в количестве более 50 экземпляров. Некоторые формы, преимущественно крупных размеров, имеют довольно хорошую сохранность, причем по размерам они значительно превышают все до сих пор известные в литературе *Hercynella*. Кроме того, один экземпляр оказался с двумя створками. Эта первая находка раковины *Hercynella* с обеими створками значительно повышает ценность собранной коллекции. Она представляет интерес не только для детального изучения этого нового вида, но позволит окончательно установить систематическое положение рода *Hercynella*, которое до сего времени оставалось неясным.

В низах нижнего девона разреза Лек-Ельца, в основании доломитовой толщи, найдено шесть экземпляров *Hercynella*, достигающих 7 см в поперечнике. Здесь была собрана обильная фауна брахиопод, ортоцератид, табулят и др.

В 240 м выше по разрезу, в плотных и крепких серых известняках, встречены более крупные формы *Hercynella*, достигающие 15 см в поперечнике. Совместно с крупными *Hercynella* встречена обильная фауна брахиопод, гастропод, ортоцератид, табулят, криноидей и др., из которых определены \* *Karpinskya canjugula* Tschern., *Clorindina* sp., *Fasciphyllum petshoreense* Soshkina, *Tryplasma* cf. *altaica* (Dyb.). *Arcophyllum* sp., указывающие на кобленцский ярус нижнего девона. Чистые известняки откладывались в нормальных морских условиях, что, вероятно, благоприятно отразилось на развитии этой группы организмов. Отметим, кстати, что в том же районе в среднедевонских отложениях нами найдены очень крупные экземпляры пентамерид до 12 см длиной и *Leperditia* до 5,5 см в поперечнике, что может до некоторой степени говорить об особо благоприятных условиях морских бассейнов Полярного Урала нижне- и среднедевонской эпохи.

В задачу данной статьи не входит описание всех видов *Hercynella* в собранной коллекции, что является предметом особого их изучения. Описывается лишь одна форма с двумя створками, которые находились в естественном прижизненном положении. Этот экземпляр явно доказывает, что род *Hercynella* не принадлежит к классу гастропод, а, очевидно, должен быть отнесен к классу пелеципод.

\* Брахиоподы определены А. К. Крыловой, пироза — Э. З. Бульванкер.

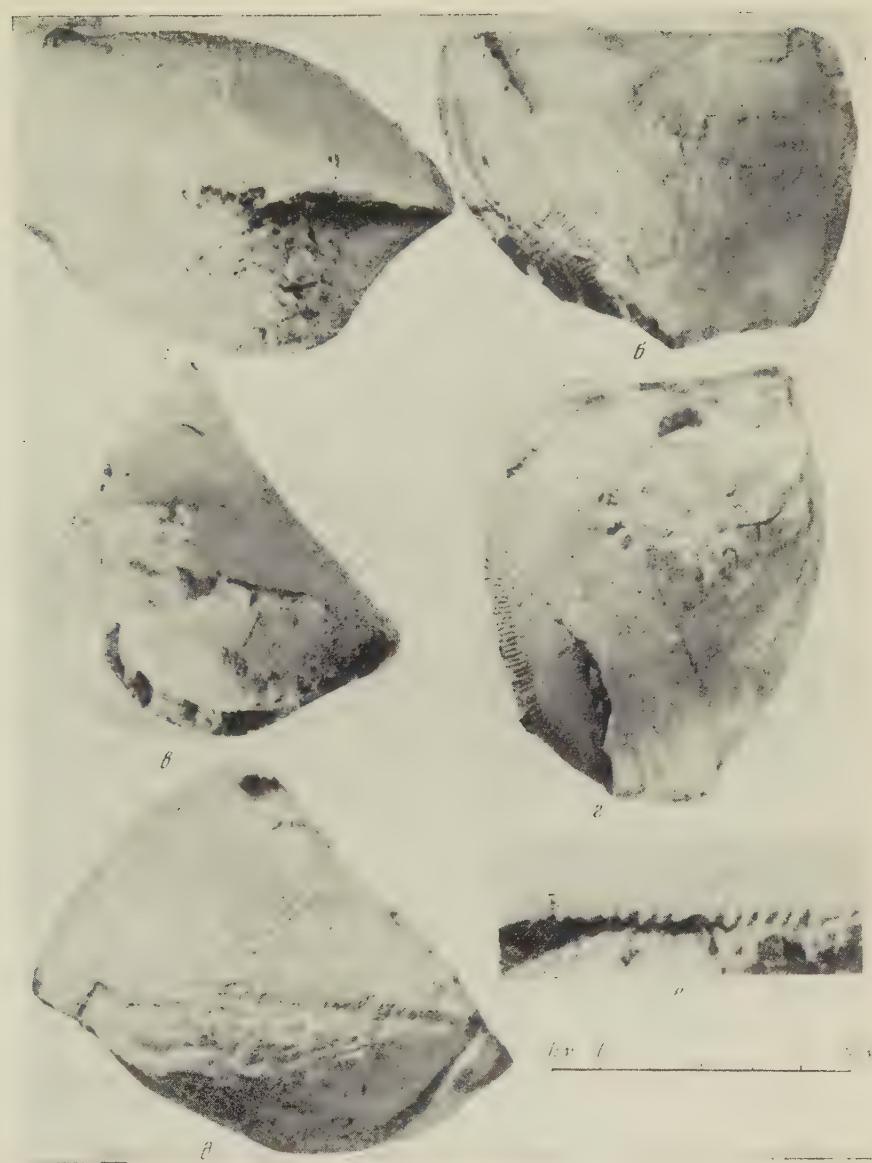


Рис. 1. *Hercynella polaris* Tchernov sp. n. *a* — колпачкообразная створка, вид сверху; *б* — вид с пологой стороны колпачкообразной створки; *в* — вид сбоку; *г* — слабовыпуклая створка, вид сверху; *д* — вид с крутой стороны колпачкообразной створки; *е* — сильно увеличенный край колпачкообразной створки, с крутой ее стороны (Hercynella sp.)



Голотип: левая и правая створка; коллекция Коми филиала Академии наук СССР; № 1. Р. Лек-Елец, западный склон Полярного Урала. Нижний девон, кобленецкий ярус.

**Диагноз.** Раковина неравностворчатая. Одна створка колпачкообразная (конусообразная) с килевой складкой, другая — слабовыпуклая без киля с сохранившейся радиальной ребристостью. Обе створки соответствуют друг другу по размерам (рис. 1).

**Описание.** Колпачкообразная правая створка асимметричная, неправильной овальной формы по краю, размером 9,5 см по длинной оси и 6,2 см по короткой. Макушка расположена ближе к крутой стороне створки и смешена на 0,5 см в сторону килевидной складки, которая находится справа, если смотреть с южной стороны створки (рис. 1 а). Высота макушки над краем створки 5 см. Крутая сторона створки слегка выпуклая; пологая сторона, наоборот, слегка вогнутая (рис. 1 в). Складка острая со слабым изгибом к крутой стороне створки и с выпуклостью в профиле (рис. 1 б). Внешняя скульптура на данной створке не сохранилась. Но на внутреннем слое крутой стороны створки видны еще заметные концентрические тонкие линии роста раковины, параллельные с краем створки. Толщина внутреннего слоя 0,1 см. По самому краю створки с крутой стороны видны мелкие зазубрины замочного (?) края (рис. 1 д). Этот край створки менее выпуклый и противоположный.

Слабовыпуклая левая створка имеет 3 см в высоту (рис. 1 б, в, д). Наибольшая выпуклость не в центре створки, а несколько ближе к той стороне ее, которая присоединяется к колпачкообразной створке с ее крутой стороны. На краю, в месте присоединения к крутой стороне правой створки, видны на внутреннем слое слабые зазубрины замочного (?) края. По другому краю створки на внутреннем слое раковины хорошо сохранилась радиальная правильная тонкая ребристость (в 1 мм толщиной), которая постепенно исчезает к макушке створки (рис. 1 г). Здесь сохранилась часть раковины со слабо заметной радиальной скульптурой. Толщина сохранившейся части створки у края достигает 0,4 см. К макушке она становится несколько тоньше.

Следует отметить, что в месте причленения двух створок с крутой стороны видно, как колпачкообразная створка как бы накрывает самый зазубренный край более плоской створки (рис. 1 д).

**Размеры.** Длина створок по длинной оси 9,5 см, по короткой 6,2 см. Толщина раковины 8 см.

**Сравнение.** На территории СССР *Hercynella* встречались очень редко. Литературные сведения об этих ископаемых можно найти лишь в монографии Ф. Н. Чернышева, где им описана единственная форма *Hercynella bohemica* Barr. (конусовидная створка) из герцинских известняков западного склона Южного Урала (2), табл. III, фиг. 24—25). Эта форма отличается от *Hercynella polaris* меньшими размерами (6 см в поперечнике), высотой створки в 4 см и выпуклостью обеих сторон и имеет в плане неправильную округлую форму. Моллюск хранится в Геологическом музее им. Ф. Н. Чернышева в Ленинграде. Единичные экземпляры, и притом плохой сохранности, были найдены геологами Д. В. Наливкиным, В. Н. Крестовиковым и С. М. Андроновым на Южном и Среднем Урале, но описаны не были.

Как известно, *Hercynella* в большом количестве были встречены лишь в Чехословакии, преимущественно в горизонтах  $F_1$  и  $F_2$ , относящихся к силуру и нижнему девону. Эти находки описаны еще в прошлом столетии Барандом в его классической монографии, в которой он выделил до 9 видов *Hercynella* (4). Все они были отнесены к классу *Gastropoda*. —

Полной уверенности в том, что *Hercynella* относятся к *Gastropoda*,

у палеонтологов не было. Так например, в руководстве Циттеля *Hercynella* отнесены В. Ф. Пчелинцовым к *Gastropoda*, к подотр. *Thalassophila*, при этом отмечено, что систематическое положение их не установлено и что некоторые авторами они причисляются к *Prosobranchia* (*Capulidae*) (3). Д. В. Наливкин относит *Hercynella* к *Gastropoda* и указывает, что эта группа является руководящей для нижнего девона (1). Однако, несмотря на неясное систематическое положение, в выходящем в свет палеонтологическом справочнике СССР *Hercynella* отнесены к классу *Gastropoda*.

Ш. и Ж. Термье, хотя и не имели в распоряжении двухстворчатого экземпляра моллюска, считают, что род *Hercynella* Kays. вообще не является гастроподой, а относится, очевидно, к *Lamellibranchiata*, отр. беззубых (*Dysodonta*) (6).

Ф. Прантл (5) указывает, что ему удалось на разрозненных створках *Hercynella* выявить замочный край. Другим не менее важным фактом является установление им парных мускульных отпечатков в нижней половине раковины-створки. На основании этого Ф. Прантл отнес две разновидности *Hercynella bohemica* и *Hercynella nobilis*, встречающиеся рядом друг с другом, к одному и тому же экземпляру, т. е. к одному виду. Он присоединяется к мнению Ш. и Ж. Термье, что *Hercynella* не является *Gastropoda* и что этот моллюск есть особый вид рода *Silurina*. Современный глубоководный род *Spinula* Dall. 1908 г., по-видимому, является отдаленным потомком *Hercynella*. Среди многих сотен экземпляров *Hercynella*, найденных в Чехии, Югославии и Восточной Германии, до сих пор не удалось обнаружить экземпляры *Hercynella* с двумя створками в естественной, прижизненной позиции, что могло бы окончательно установить систематическое положение *Hercynella*. (Письменное сообщение Ф. Прантла.)

Обнаруженный нами двухстворчатый экземпляр *Hercynella* явно говорит в пользу предположений, высказанных Ш. и Ж. Термье и Ф. Прантлом о том, что этот род относится к классу *Lamellibranchiata*. Приведем некоторые наблюдения в пользу правильности этих выводов.

Совместно с колпачкообразными створками *Hercynella* встречались слабовыпуклые створки без киевой складки. Некоторые створки, достигая 12 см в поперечнике, настолько плоски, что трудно представить, чтобы в ней жил организм, не прикрывая себя с другой стороны. Толщина раковины в редких случаях превышала 2 мм, причем наименьшая толщина находится на край створки. Несоответствие малой толщины раковины с ее большими размерами указывает на то, что створки не соединялись при помощи зубов, а скорее всего — с помощью мускулов, которые удалось обнаружить Ф. Прантлу, пока только у *Hercynella ptaecursor* Рега. (5). На некоторых экземплярах колпачкообразных створок (*Hercynella* sp. n., рис. 1 e) на краю крутой стороны наблюдается отчетливые мелкие параллельные за зубрикки, которые отсутствуют на остальной, более выпуклой части края створки. Выводы о характере соединения створок до некоторой степени подтверждаются почти полным отсутствием в породах раковин с двумя створками, которые, очевидно, после гибели быстро разъединялись. Возможно, хищники способствовали быстрому разъединению створок раковин. Совместное нахождение ортоцератид с *Hercynella* в какой-то мере подтверждает это предположение. Потому-то нахождение раковин *Hercynella* с двумя створками и является большой редкостью.

При извлечении *Hercynella* из метрового пласта известняков было замечено, что в одном месте сосредоточились колпачкообразные створки, в другом — слабовыпуклые. Как те, так и другие очень разнообразны. В другом случае, однако, в небольшом куске породы встречены три колпачкообразные створки, сходные между собой и как бы насаженные одна на другую. Отдельно найдены три плоские створки, имеющие большое сходство между собой. Такое размещение створок в пласте приходится связывать, по-видимому, с сортировкой морским течением на дне моря после гибели моллюсков. Более редко встречались и правые и левые створки раковины почти одинаковы.

иаметров, что может до некоторой степени указывать на принадлежность х к одному моллюску. Следует упомянуть еще одно обстоятельство, которое может говорить в пользу того, что *Hercynella* относятся к классу пелеципод. — это обнаружение совместно с ними створок *Dalila Barr.*, которые имеют исключительное сходство с этим родом пелеципод. Хотя Барранд не находил в Чехии *Dalila* с двумя створками одновременно, но он отнес их к классу пелеципод. Новые виды рода *Dalila* были обнаружены совместно *Hercynella bohemica* в известняках Тирлянского завода Ф. Н. Чернышевым. Ему посчастливилось найти несколько обломков обеих створок, плотно соприкасающихся по всей длине своих краев. Обнаруженные нами *Dalila* пр. п. достигают значительно больших размеров (длина 85 и ширина 105 мм), чем форма *Dalila extensa* Tchern., описанная Ф. Н. Чернышевым ((<sup>2</sup>), табл. V, фиг. 52). На обеих створках наших экземпляров хорошо сохранилась радиальная ребристость, совершенно тождественная характерной ребристости *Dalila*. Тождественный характер ребристости и аналогичный характер зазубренных краев (замочного края?) у *Dalila* и *Hercynella* говорят о принадлежности последнего к классу пелеципод.

Открытым остается вопрос о естественном положении тела этого своеобразного моллюска. Наличие у некоторых створок резкого изгиба края в виде вогнутости позволяет предполагать, что в этом месте обе створки *Hercynella* не смыкались плотно друг с другом. Из этого отверстия, возможно, высывалась нога. Если это так, то в месте, где на створке размещается складка, была расположена передняя часть животного. В этом случае колпачковую створку следует считать правой, а слабовыпуклую левой створкой. Если же моллюск при жизни находился в положении, при котором вниз была направлена крутая сторона колпачкообразной створки, то естественное положение створок было обратным. Этому предположению как будто бы противоречит зазубренность краев обеих створок, которые при таком положении будут находиться внизу, а не наверху, как обычно у пластинчатожаберных. Поэтому вопрос о нормальном положении моллюска при жизни остается пока открытым.

Коми филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
4 V 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Д. В. Наливкин, Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 3, Девонская система, М., 1947. <sup>2</sup> Ф. Н. Чернышев, Тр. Геол. инст., 3, № 1 (1885). <sup>3</sup> К. Циттель, Основы палеонтологии, М., 1934. <sup>4</sup> J. Barrande, Systeme silurien Centre de la Boheme. Recherches Paleontologique Continuation editée par le atlasque Boheme (1903). <sup>5</sup> F. Grapti, Extrait du: Casopis Narodniho musea, 127, Praha, 1958. <sup>6</sup> H. G. Tergmier Proc. Malacol. Soc. London, 28, 4/5, 156 (1950).

В. Н. ШАЛУМОВИЧ

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ  
МИКРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУР СЛИЗИСТЫХ  
ОБОЛОЧЕК ПРИДАТОЧНЫХ ПАЗУХ НОСА

(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 21 IV 1959)

Применение ультрафиолетовой и люминесцентной микроскопии в сочетании с обычными гистологическими методами исследования позволило по-новому подойти к решению ряда вопросов, связанных с жизнедеятельностью секреторных элементов кожи некоторых низших позвоночных (1-3).

В настоящей работе эти новые методы применены для изучения слизистых оболочек придаточных полостей носа человека, достаточно подробно описанных ранее (4-9), крупного рогатого скота и собак. Фиксация — 12% нейтральным формалином в течение 24 час.; заливка — в парафин. Срезы толщиной 3—5  $\mu$ , предназначенные для ультрафиолетовой микроскопии, наклеивались без белка на кварцевые пластинки, депарафинировались ксилолом, проводились через спирты до воды и заключались в 75% глицерин под покровное кварцевое стекло. Визуальное наблюдение и микросфотографирование проводились с помощью микроскопа МУФ-2 в ультрафиолетовых лучах с длиной волны 280—250 м $\mu$ . Срезы для люминесцентной микроскопии наклеивались (также без белка) на обычные предметные стекла, депарафинировались, проводились через спирты до воды, тщательно сполоскивались дистиллированной водой, флюорохромировались либо трипафлавином, либо акридином оранжевым в концентрации 1 : 1000 в течение 10 сек., отмывались дистиллированной водой от излишков флюорохрома и заключались в каплю 20% поливинилового спирта под обычные покровные стекла. (Такие препараты долго не сохраняются.) Наблюдение велось с помощью обычного микроскопа. Люминесценция вызывалась ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 365 м $\mu$ . Источником излучения служила лампа СВДШ-250. Между коллектором осветителя и конденсором микроскопа устанавливался стеклянный фильтр Вуда толщиной 4 мм (УФС-4); на окуляр микроскопа надевался желто-зеленый фильтр из нелюминесцирующего стекла.

Цитоплазма эпителиальных клеток, несущих покровную функцию (расположены в несколько рядов), абсорбирует ультрафиолетовые лучи с длиной волны 280—250 м $\mu$  менее интенсивно, чем их ядра; последние обладают этой способностью в значительной степени, почему на микросфотографиях (рис. 1 и 2) на сером фоне цитоплазмы контурируются достаточно четко в виде интенсивно черных овальных образований, расположенных посередине тела клетки и ориентированных вдоль нее. Ядра базального слоя рассматриваемых клеток отличаются лишь округлой формой; ядрышки не видны.

Встречающиеся в эпителии в большем или меньшем количестве слизистые бокаловидные клетки (одноклеточные эндоэпителиальные железы)



Рис. 1. Слизистая оболочка верхнечелюстной пазухи человека. Две противолежащие стенки: *а* — медиальная, *б* — латеральная. Эпителий интенсивнее, чем соединительнотканная стroma, поглощает ультрафиолетовые лучи.  $60\times$



Рис. 2. Слизистая оболочка верхнечелюстной пазухи коровы. В слизистых клетках мелкая зернистость, поглощающая ультрафиолетовые лучи.  $480\times$



Рис. 3. Слизистая оболочка верхнечелюстной пазухи собаки. Эпителий интенсивнее, чем соединительнотканная стroma, поглощает ультрафиолетовые лучи.  $480\times$



Рис. 4. Эксоэпителиальные железы той же слизистой, что на рис. 3. В секреторных элементах мелкая зернистость, поглощающая ультрафиолетовые лучи.  $480\times$



зникающие вследствие слизистого перерождения эпителиальных <sup>-14)</sup>, обнаруживают иные абсорбционные свойства. Их базально расположенные ядра треугольной формы поглощают ультрафиолетовые лучи указанной зоны спектра так же интенсивно, как и ядра прочих клеточных элементов эпителиального пласта. Смежная с ядром цитоплазма, подобно цитоплазме эпителиальных клеток, абсорбирует лучи несколько слабее; та часть каловидной клетки, где накапливается продукт ее жизнедеятельности — слизь, вовсе не поглощает ультрафиолетовых лучей и на микросфотографиях (рис. 2) представляется светлой. На этом фоне видны мелкие темные зерна, которые отличаются от окружающих частиц слизи повышенной абсорбционной способностью.

Базальная мембрана, так же как и коллагенные пучки соединительно-канной стромы собственной оболочки, ультрафиолетовых лучей не абсорбирует. Исключение составляют блуждающие лимфоидные элементы, встречающиеся в строме в различном количестве, и ядра оседлых клеток соединительной ткани (рис. 3). Все сказанное в равной степени относится к слизистым оболочкам всех придаточных пазух носа человека и животных. В этом отношении не удается установить существенных различий, зависящих от систематического положения организмов.

Простые или многократно ветвящиеся трубчатые и сложные альвеолярно-трубчатые (гроздевидные) экзоэпителиальные железы выстланы 2—3 рядами клеток. Секреторные элементы обладают всеми абсорбционными свойствами слизистых клеток (описаны выше), а покровные сходны с таковыми эпителия, выстилающего свободную поверхность слизистой оболочки (рис. 4).

По характеру люминесценции элементы эпителия свободной поверхности слизистых оболочек параназальных синусов можно подразделить на две группы. К первой относятся все базальные и большинство супрабазальных клеток: как достигающие свободной поверхности и несущие мерцательные реснички, так и не достигающие таковой и лишенные ресничек. Цитоплазма сих этих клеток люминесцирует желто-оранжевым, а ядра — оранжевым. На фоне последнего яркими четко дифференцируются, люминесцируя бледно-оранжевым. Реснички мерцательных клеток желто-оранжевые: базально расположенные треугольной формы ядро клеток второй группы, которым соответствуют слизистые клетки, так же, как и ядра прочих элементов, люминесцируют оранжевым, отличаясь от последних лишь тем, что яркость бледных ресничек в них незаметна. Цитоплазма, окружающая ядро тонким сбоком, люминесцирует желто-оранжевым, а секрет, заполняющий почти все тело клетки, — зеленым. Слизь кажется гомогенной; никаких мелких зерен, описанных выше, не удается наблюдать. Это объясняется, вероятно, тем, что из-за незначительных размеров их собственная люминесценция перекрывает зеленой люминесценцией среды, в которой расположены зерна. Базальная мембрана, люминесцируя бледно-зеленым, хорошо дифференцируется от эпителиального пласта, который она подстилает, но плохо — от подлежащей соединительной ткани, люминесцирующей также зеленым.

Необходимо отметить, что последняя неодинакова как на протяжении всего разреза, так и на различных уровнях между эпителиальным пластом и надкостничной частью слизистой. В то время как один участок люминесцирует темно-зеленым, другой, соседний, представляется бледно-зеленым, третий — желто-зеленым. Какой-либо закономерности в локализации цвета люминесценции установить не удается, однако можно утверждать, что надкостничная часть слизистой оболочки чаще люминесцирует желто-зеленым. Такая неоднородность люминесценции соединительной стромы слизистой оболочки, вероятно, связана с различным физиологическим состоянием отдельных ее участков в каждый момент жизни.

Блуждающие лимфоидные элементы и ядра оседлых клеток люминесцируют оранжевым, эндотелий сосудов — бледно-желтым, а его ядро — оран-

жевым; внутренняя эластическая мембрана в стенке артерий, так же как и эластические волокна соединительной ткани слизистой оболочки люминесцирует очень ярко-серебристо-зеленым, а мышечные волокна желто-зеленым.

Люминесценция секреторных элементов экзоэпителиальных желез в слизистых оболочках придаточных пазух носа (особенно собак) отличается от описанной выше в эпителии лишь тем, что зеленая люминесценция секрета в некоторых случаях имеет серо-зеленый оттенок, а в других — желто-зеленый. В первом случае на таком фоне люминесценции слизи в большом количестве обнаружаются не люминесцирующие мелкие зерна, во втором — вокруг некоторых зерен, кроме того, можно заметить желтый ободок. Эти различия в люминесценции, вероятно, означают неодинаковые стадии функционирования секреторных элементов экзоэпителиальных желез.

Из сопоставления полученных при помощи примененных методов исследования материалов следует, что элементы клеток, интенсивно поглощающие ультрафиолетовые лучи с длиной волны 280—250 мк, имеют при описанном способе флюорохромирования оранжевую люминесценцию, а элементы с желто-оранжевой или желтой обладают несколько пониженной по сравнению с первыми, абсорбционной способностью. Зеленая люминесценция свойственна, следовательно, тем частям клеток и тканей, которые незначительно или вовсе не абсорбируют ультрафиолетовые лучи.

Таким образом, в согласии с литературными указаниями (15—17), можно утверждать, что ядра всех клеток эпителия, выстилающего свободную поверхность слизистых оболочек придаточных пазух носа и экзоэпителиальных желез последних, а также соединительнотканых клеток и лимфоидных клеток, блуждающих элементов, по химическому составу мало отличаются друг от друга, и, как известно, содержат дезоксирибонуклеиновую кислоту. Клетки эпителия, несущие покровную функцию, а также малодифференцированные (базальные и супрабазальные ряды) содержат цитоплазму с большим количеством рибонуклеиновой кислоты, в то время как секреторные элементы содержат ее в небольшом количестве лишь в области, прилегающей к ядру. Секрет слизистых клеток не содержит рибонуклеиновой кислоты и потому не абсорбирует ультрафиолетовых лучей и люминесцирует зеленым. Обнаруживаемая в нем мелкая зернистость, не люминесцирующая, но абсорбирующая ультрафиолетовые лучи, вероятно, представляет собой органоиды — клетки, а не относится к секрету, хотя зернистый характер слизи в бокало-видных клетках описан многими авторами (13, 14). В пользу высказанного предположения говорит отмеченное выше наличие вокруг некоторых зерен ободка цитоплазмы с характерной для нее люминесценцией и абсорбционной способностью. Заслуживает быть отмеченным и тот факт, что базальная мембрана по характеру люминесценции и поглощению ультрафиолетовых лучей резко отличается от эпителиального пласта, который он подстилает без перерыва на всем протяжении, и близка соединительной ткани собственной оболочки. Это дает повод думать, что базальная мембрана является образованием, родственным соединительной ткани, а не эпителию.

Метаболизм секреторных элементов желез в организме ряда насекомых и млекопитающих тесно связан с колебаниями количества рибонуклеиновой кислоты (18—21): ее больше в цитоплазме клеток, находящихся в стадии «покоя», и меньше — в наполненных секретом.

На основании приведенного описания можно сделать вывод, что метаморфоз клеток эпителия, несущих покровную функцию, в клетки, секрецииющие слизь, связан с изменением цитоплазмы, и в первую очередь ее главного компонента — рибонуклеиновой кислоты. Это проявляется в потере способности поглощать ультрафиолетовые лучи с длиной волны 280—250 мк.

нижении адсорбции флюорохрома; поэтому слизь люминесцирует зеленым даже после гиперфлюорохромирования.

Ленинградский педиатрический  
медицинский институт

Поступило  
16 IV 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Б. Берлин, В. Н. Шалумович, ДАН, 103, № 1 (1955). <sup>2</sup> Л. Б. Берлин, В. Н. Шалумович, ДАН, 105, № 4, (1955). <sup>3</sup> Л. Б. Берлин, В. Н. Шалумович, ДАН, 107, № 6 (1956). <sup>4</sup> J. Giraldes, Arch. pathol. Anat. u. Physiol., 9 (1856). <sup>5</sup> E. Zuckerkandl, Normal: und pathologische Anatomie der Schenkhöhle und ihre pneumatischen Anhänge, 1, Wien. 1882. <sup>6</sup> E. Rauisen, Arch. mikr. Anat., 32 (1888). <sup>7</sup> З. Дмоховский, Варшавские известия, 4, 1898. <sup>8</sup> А. Проскуряков, Основная пазуха, Новосибирск, 1939. <sup>9</sup> Г. Х. Карпив, Нос и придаточные полости у лабораторных амфибий, птиц и грызунов, Витебск, 1900. <sup>10</sup> G. Knauft, Virch. Arch., 39 (1867). <sup>11</sup> F. Leydig, Arch. Naturgesch., 1876). <sup>12</sup> A. Kölliker, Würzburg. Verhandl., 16 (1881). <sup>13</sup> В. Н. Ланковский, Слизистая (бокаловидная) клетка, ее строение, жизнедеятельность, происхождение и увидание, СПб., 1891. <sup>14</sup> H. Hoyle, Arch. mikr. Anat., 36 (1890). <sup>15</sup> T. Casagrande, Scand. Arch. Physiol., 73, 4 (1936). <sup>16</sup> Д. Дэвидсон, Биохимия нуклеиновых кислот, М., 1952. <sup>17</sup> М. Н. Мейсель, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, № 2 (1949). <sup>18</sup> E. Ries, Zs. Zellforsch., 22, 4 (1935). <sup>19</sup> P. Weel, Zs. Zellforsch., 27 (1938). <sup>20</sup> G. Brachet, Arch. biol., 53 (1941). <sup>21</sup> Б. В. Кедровский, Усп. биол., 31, № 1 (1951).

М. Н. БЕХТЕРЕВА и И. Г. КОЛЕСНИКОВА

НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ФЕРМЕНТАЦИИ *ACTINOMYCES LAVENDULAE* В ПРОТОЧНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 25 IV 1959)

Изучение условий, необходимых для непрерывного выращивания актиномицетов в проточной среде, является новым вопросом в области биологии этих организмов, почти не освещенным в литературе. Основное внимание уделяется непрерывному культивированию бактериальных и дрожжевых культур; значительно меньше исследований касается культур грибов (1 и др.). Продукты жизнедеятельности актиномицетов только недавно нашли применение в медицинской практике, поэтому интерес к этой группе микробных организмов возрос позже. В настоящее время уже установлены физиологические возрастные изменения у ряда актиномицетов, выращиваемых в глибинных условиях, доказана возможность регулирования процессов роста этих культур и образования антибиотиков, что послужило нам основой для изучения непрерывного развития актиномицетов в проточной среде.

Метод непрерывного выращивания актиномицетов при правильном использовании на производстве может открыть перспективы к новой технологии и дать ощутимый экономический эффект.

В качестве объекта для проведения исследований нами была взята культура *Actinomyces lavendulae* № 2335, у которой образование антибиотиков тесно связано и с периодом интенсивного роста культуры и с затуханием его. Состав сред оказывает влияние на ход процесса; в зависимости от этого процесс может быть однофазным или приближаться к типу двухфазному.

Опыты проводились в лабораторных условиях в стеклянном аппарате культиваторе (с рабочим объемом 200 мл) по одноступенчатой схеме. В культиватор непрерывно подавалась свежая питательная среда, а ферментационная жидкость вместе со взвешенным в ней мицелием с такой же скоростью вытекала. Аэрация и перемешивание производилось барбатажем воздуха, который поступал в аппарат через стеклянный фильтр № 2, впаянный в нижнюю часть сосуда.

Посев среды производился спорами. Вначале ферментация в культиваторе проводилась в стационарных условиях для выращивания биомассы (0,3—0,4 г на 100 мл) до определенной фазы развития культуры, затем к культиватору подключался ток свежей среды. Ежесуточно в культивационной жидкости, вытекающей из сосуда, проводились определения биомассы, рН, углеводов, количества антибиотического вещества и изменения морфологии культуры. Антибиотическое вещество определялось методом разведения и тест-объектом служил *Staphylococcus* № 209. По ходу непрерывной ферментации брались (в колбы) пробы на «доброживание». Эти пробы ставили на качалку для завершения процесса ферментации в стационарных условиях.

При проведении опытов была использована полноценная среда следующего состава (среда №1): крахмал растворимый 1,5%; глюкоза 1%;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,35%;  $\text{NaCl}$  0,5%; кукурузный экстракт 1%, рН 7,0.

На этой среде были проведены опыты, в которых непрерывное выращивание *Act. lavandulae* в проточной среде длилось от 168 до 888 час. Была изучена различная скорость притока среды в культиватор примерно в пределах от 8 до 35 мл/час. В первом случае время прохождения среды через культиватор ( $\theta$ ) было 24 часа, в остором 6 час. (исходя из формулы

$$\theta = \frac{v}{F}$$

де  $F$  — скорость притока среды в единицу времени, а  $v$  — объем жидкости в культиваторе в миллиметрах).

При изучении условий непрерывного культивирования актиномицетов в проточной среде мы столкнулись с большими трудностями, которые связаны с особенностями роста и развития этих микроорганизмов, так как актиномицеты на некоторых сроках в глубинных условиях выращивания образуют плотные скопления гиф. По мере протекания среды через культиватор, объем этих скоплений иногда резко увеличивался. Наблюдалось постепенное вымывание их и в культиваторе не оставалось мицелия.

На среде № 1, показавшей наилучшие результаты, шло интенсивное развитие культуры и быстрое накопление биомассы. При подключении притока свежей среды в культуру среди скоплений мицелия появлялись вновь небольшие отделенные пучки из гиф, слегка переплетенные в виде тонкой сети. На 2 или 3 сутки роста актиномицета в проточной среде число скоплений резко снижалось, а количество гиф, переплетенных в виде сетки, увеличивалось. Такой характер роста культуры сохранялся на протяжении всего периода длительного выращивания.

Опыты, проведенные на этой среде, показали, что культура *Act. lavandulae* непрерывно обновляется и растет в проточной среде в течение 880 час. Концентрация мицелия в вытекающей из сосуда культуральной жидкости при изменении скорости притока свежей среды в пределах от 8 до 35 мл/час. изменялась мало и составляла в среднем 0,27—0,37 г на 100 мл. Ежесуточ-

Г а б л и ц а |

Характеристика культуры, жидкости до начала притока среды	Время непрерывного процесса в сутках						
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—17	21
Активность, усл. ед.	0,025.10 <sup>6</sup>	3,4.10 <sup>7</sup>	3,5.10 <sup>10</sup>	1,3.10 <sup>10</sup>	1,4.10 <sup>12</sup>	3,3.10 <sup>12</sup>	1,0.10 <sup>12</sup>
Биомасса, гр/100 мл	0,43	0,38	0,18	0,47	0,27	0,44	0,39
pH	6,5	6,8	6,8	6,7	6,7	6,6	5,74
Остаточные углеводы, %	2,3	1,60			1,98	1,2	2,24
воды, %	1115						2,0

ные определения концентрации биомассы в вытекающей жидкости показали (во многих опытах), что при подключении тока свежей среды к культиватору количество биомассы вначале резко снижается, а затем вновь увеличивается. Этот момент, очевидно, связан с приспособлением культуры к новым условиям. Постоянные наблюдения за морфологией культуры показывают, что при выращивании ее в проточной среде, создаются такие условия, при которых большинство гиф длительное время находится на определенной фазе развития. В качестве примера можно привести один из опытов. В культиватор непрерывно поступала свежая среда № 1. pH среды по ходу непрерывной ферментации поддерживался в пределах 6,6—6,8. Большинство гиф *Act. lavendulae* на 30 сутки культивирования по своей морфологической характеристике были сходны с культурой, наблюдавшейся на 3 и 16 сутки. В течение всего периода от 3 до 30 суток они были равномерны по толщине, с резко базофильной плазмой, с редкими вакуолями, что характеризует молодую культуру. Автолиза гиф не наблюдалось.

Проведенные опыты показали, что изменения в режиме культивирования сказываются на состоянии культуры; например, при замедлении тока питательной среды появлялось больше гиф с дифференцированной плазмой или расширенных гиф, т. е. культура старела. Длительное выращивание *Act. lavendulae* при низком pH (5,5) приводило к появлению в культуре раздвоенных дрожжеподобных гиф. В дальнейших опытах кроме морфологии было изучена биохимическая активность культуры и интенсивность образования антибиотика в процессе ферментации. Было показано, что при длительном выращивании в проточной среде *Act. lavendulae* интенсивно образует в культиваторе антибиотическое вещество. Это было подтверждено многими опытами.

Приведены данные 32-суточной (или 768-часовой) непрерывной ферментации. Скорость поступления среды в культиватор в данном опыте была 16 мл/час. Некоторые показатели, характеризующие ферментацию в момент подключения среды, приведены в табл. 1. В таблице приведены средние (за 3 суток) данные этих показателей в вытекающей из сосуда жидкости за весь период непрерывного выращивания культуры.

Мы видим, что культура в течение 32 суток интенсивно продуцировала антибиотическое вещество. На 30—32 сутки титр культуральной жидкости достигал  $300 \cdot 10^{12}$  условных единиц.

В табл. 1 приведены также данные по содержанию углеводов: в течение всего периода длительного культивирования вытекающая культуральная жидкость содержала большое количество углеводов; это наблюдалось и в других опытах. Нами было замечено, что количество углеводов, потребленных культурой *Act. lavendulae*, менялось в зависимости от скорости притока свежей среды в культиватор. При увеличении скорости с 8 до 35 мл/час потребление их падало с 28 до 18% к исходной величине.

Таким образом, опыты показывают, что культура *Act. lavendulae* в течение длительного выращивания в проточной среде находилась в фазе роста и образования антибиотика. Дальнейшие исследования должны разрешить еще ряд важных вопросов, в частности определить оптимальную концентрацию веществ в среде и необходимую скорость притока жидкости.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Continuous cultivation of microorganisms, A. Symposium, Publishing house of the Czechoslovak academy of Sciences, Prague, 1958. <sup>2</sup> П. Я. Якимов, О. В. Круссер, Е. В. Алексеева, Тр. комиссии по антибиотикам, 11, 1953, стр. 13. <sup>3</sup> S. Wakaki, T. Ichida, Y. Jamagushi, J. Antibiotics, 5, 622 (1952).

МИКРОБИОЛОГИЯ

Академик В. Н. ШАПОШНИКОВ и т. б. ҚАЗАНСКАЯ

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ФРАКЦИЙ  
СОЕВОЙ МУКИ И ОБРАЗОВАНИЕМ СТРЕПТОМИЦИНА  
У *ACTINOMYCES STREPTOMYCINI***

Проведенные нами исследования со штаммом *Act. streptomycini* ЛС-1 показали, что соевое масло и пальмитиновая кислота (1), а также основные аминокислоты и лейцин стимулируют образование стрептомицина. Однако для создания синтетической среды для штамма ЛС-1 этих данных оказалось недостаточно. Поэтому было проведено изучение различных аминокислотных фракций гидролизатов соевой муки с целью установления связи между химическим составом фракций и образованием стрептомицина.

**Методика.** Все микробиологические опыты проводились со штаммом ЛС-1 на среде следующего состава (в процентах): глюкоза 2,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3,  $\text{NaCl}$  0,25,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,05,  $\text{CaCO}_3$  0,3 дистиллированная вода. К этой среде прибавляли 2% соевой муки или другое органическое вещество, содержащее 112 мг общего азота на 100 мл среды \*. В последнем случае в среды добавляли также инозит,  $\text{MgSO}_4$  и микроэлементы. В конические колбы объемом 250 мл наливали по 50 мл среды. Культивирование проводилось качалке, врачающейся со скоростью 240—250 об/мин. Среда засевалась 72—96-часовой мицелиальной культурой штамма ЛС-1, полученной в 1957 г. из Всесоюзного научно-исследовательского института антибиотиков. Состав сред посевных и опытных колб, за исключением случая, упомянутого в табл. 2, был всегда одинаковым. Гидролизаты обезжиренной соевой муки приготавливали с помощью кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  и щелочи  $\text{NaOH}$ . При кислотном гидролизе использовалась методика, описанная А. Н. Белозерским и Н. И. Прокуряковым (2). При щелочном гидролизе соевая мука смешивалась в колбе с 5-кратным объемом 1 *N*  $\text{NaOH}$ , и колба помещалась на кипящую баню на 6 час. После освобождения от гуминов и  $\text{NH}_3$  было проведено разделение гидролизатов на 2 фракции: фракцию основных аминокислот иmonoаминокислот (2,3). Качественный состав аминокислот в фракциях определялся методом хроматографии на бумаге (2,3). Азот аминокислотных фракций определялся по микрометоду Кельдаля. Определение стрептомицина проводилось методом диффузии его раствора в парализованную среду, засеянную *Bas. mucoides*,  $\text{pH}$  измерялся электрометрически, биомасса определялась весовым методом.

После получения аминокислотных фракций гидролизатов соевой муки было проведено определение содержания в них азота (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что солянокислые гидролизаты содержат больше азота аминокислот в исследованных двух партиях соевой муки, чем гидролизаты, полученные с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ . Отношение же основных аминокислот к monoаминокислотам было наивысшим во фракциях, полученных при щелочном гидролизе соевой муки.

Метод хроматографии на бумаге (4) показал распределение аминокислот аминокислотных фракциях гидролизатов соевой муки.

\* 112 мг-% азота вносится в среду с 2% соевой муки.

При этом оказалось, что во всех фракциях основных аминокислот содержатся лизин и пролин, в гидролизате, полученном с помощью  $H_2SO_4$  находится еще гистидин, а в гидролизате  $HCl$  — гистидин и аргинин. Отсутствие гистидина и аргинина во фракции гидролизата основных аминокислот с помощью  $NaOH$  может свидетельствовать о неполном гидролизе. Фракцииmonoаминокислот имеют большой набор одинаковых аминокислот.

Таблица 1

Содержание азота во фракциях соевой муки (в процентах от общего азота)

Характеристика гидролизатов	Азот monoаминокислот	Азот основных аминокислот	Азот суммы аминокислот	Азот основных аминокислот: азот monoаминокислот
Гидролизат с $NaOH$	28,0	22,4	50,4	0,8
Гидролизат с $H_2SO_4$	36,3	24,2	60,5	0,67
Гидролизат с $HCl$				
1-я партия соевой муки	40,4	29,9	70,3	0,74
Гидролизат с $HCl$				
2-я партия соевой муки	43,7	23,2	66,9	0,53

Таблица 2

Максимальные значения биомассы и количества стрептомицина

Азотсодержащее органическое вещество	Биомасса мицелия, мг на 100 мл	Количество стрептомицина	
		γ/мл	%
Соевая мука необезжиренная (контроль)	1179	100	
Соевая мука обезжиренная	455	38	
Гидролизат соевой обезжиренной муки	818	556	47
Фракция monoаминокислот	642	436	37
Фракция основных аминокислот	522	657	56
Смесь фракций аминокислот	504	408	35
Смесь фракций аминокислот *	713	880	75

#### Опыты с фракциями

Соевая мука необезжиренная (контроль)		1179	100
Соевая мука обезжиренная		455	38
Гидролизат соевой обезжиренной муки	818	556	47
Фракция monoаминокислот	642	436	37
Фракция основных аминокислот	522	657	56
Смесь фракций аминокислот	504	408	35
Смесь фракций аминокислот *	713	880	75

#### Опыты с аминокислотами

Соевая мука необезжиренная (контроль)		1512	100
Гистидин	656	818	54
Пролин	763	1345	89
Оксипролин	668	305	20
Гистидин, пролин	734	958	63
Гистидин, лизин, пролин	768	1158	76
Гистидин, оксипролин	634	772	51

\* В этом случае опытные колбы, содержащие monoаминокислотную фракцию, засевались посевным материалом, выращенным на той же среде и на 1 или 2 сутки добавляли фракцию основных аминокислот.

аминокислот, но в гидролизате, проведенном с помощью NaOH, отсутствуют цистин, треонин, тирозин, валин и фенилаланин.

Анализ аминокислот, полученный нами, соответствует анализу соевой муки, проведенному Иоффе и Ермаковой (5). Обращает на себя внимание факт, что во всех фракциях содержится аминокислота пролин.

По содержанию азота (ср. табл. 1) и составу аминокислот наиболее циоценными оказались солянокислые гидролизаты соевой муки. В этом случае в состав фракции, содержащей основные аминокислоты, входили цистин, гистидин, аргинин и пролин; в состав фракции моноаминокислот входили аспарагиновая кислота, серин, глицин, глутаминовая кислота, цистонин, аланин, пролин, тирозин, валин, фенилаланин и лейцин. Поэтому предварительные опыты по выяснению влияния различных фракций на рост штамма ЛС-1 и образование им стрептомицина были проведены с гидролизатами, полученными с помощью HCl. В случае проверки влияния этих фракций последние брались по азоту в равных соотношениях. Результаты этих опытов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что из 2 испытанных фракций моноаминокислоты наиболее пригоднее для роста актиномицета, а основные аминокислоты — для образования стрептомицина.

Мы не продолжили опыты с гидролизатами соевой муки для выяснения лучшего соотношения фракций в среде для штамма ЛС-1, так как основная задача работы состояла в подыскании наиболее простой по составу итогической среды. В связи с этим были поставлены опыты с чистыми аминокислотами, содержащимися в основной фракции гидролизатов соевой муки. Среды добавляли гистидин, пролин и более окисленную форму — оксипролин, а также комбинации этих аминокислот в равных соотношениях. Среди данных нескольких опытов представлены в табл. 2. Из них видно, что лучший рост и наивысшие выходы стрептомицина (89% по сравнению с контролем) были на средах с пролином. На средах с оксипролином и комбинации его с гистидином антибиотика образовывалось мало; pH во всех вариантах постепенно повышался от 6,8—7 до 7,9—8,3.

Хроматографический анализ культуральных жидкостей показал, что гистидин потребляется в первую очередь (на 3—4 сутки), независимо от того, содержится ли он в среде один или же в комбинации с другими аминокислотами. Пролин и оксипролин исчезают из среды к концу опыта (5—7 сутки), лизин не потреблялся в течение 7 суток развития актиномицета, что согласуется с нашими прежними данными (6).

Результаты наших опытов на среде с DL-пролином сходны с данными Юлоне (7), в опытах которого при замене  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  на L-пролин образовывалось 800  $\mu\text{мл}$  стрептомицина. Предлагаемая нами среда отличается от среды Юлоне в основном отсутствием 0,04%  $\text{CaCl}_2$  и наличием в среде цитозита.

Таким образом, для предварительного изучения физиологии штамма ЛС-1 можно рекомендовать среду следующего состава: пролин 0,92%; глюкоза 2%;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,3%;  $\text{NaCl}$  0,25%;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1%; инозит 0,025%;  $\text{MgSO}_4$  0,1%;  $\text{MnSO}_4$ ;  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  по 0,0001%. В состав этой среды входит только одна аминокислота — пролин. При засеве опытных колб зерновым материалом, выращенным на этой же среде, биомасса достигает 200 мг-% и образуется от 1300 до 1400  $\mu\text{мл}$  стрептомицина.

Полученные результаты в опытах с пролином заставили более детально изучить влияние пролина и других соединений группы пиррола. Этому вопросу и будет посвящена следующая статья.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы: 1. Фракции гидролизатов соевой муки, содержащие основные аминокислоты, полученные с помощью различных кислот и NaOH, состоят из аргинина, гистидина, лизина и пролина. 2. Фракции гидролизатов соевой муки, содержащие основные аминокислоты, имеют преимущество перед фракциями моноаминокислот при получении стрептомицина с помощью штамма ЛС-1.

В результате проведенного исследования предложена синтетическая сда с пролином для предварительных физиологических исследований штаммов ЛС-1.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
6 VI 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. Б. Казанская, ДАН, 123, № 3, 561 (1958). <sup>2</sup> А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1958.  
<sup>3</sup> П. А. Агатов, Т. Б. Казанская, Антибиотики, № 3, 28 (1958). <sup>4</sup> А. Н. Бяркин, Физиол. раст., 5, № 1, 86 (1958). <sup>5</sup> К. Г. Иоффе, Е. А. Ермаков, Биохимия, 19, № 5, 561 (1954). <sup>6</sup> П. А. Агатов, Т. Б. Казанская, Антибиотики, № 5, 31 (1958). <sup>7</sup> E. L. Dulaney, J. Bacteriol., 56, № 3, 305 (1948).

БИОФИЗИКА

Н. В. КОЗЛОВА

**ВЛИЯНИЕ МЕСТНОГО ФРАКЦИОНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ НА ТЕЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННОГО  
ПРОЦЕССА ПОПЕРЕЧНОПОЛОСАТОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 27 IV 1959)

В предыдущей нашей работе исследовалось влияние тотального хронического непрерывного воздействия проникающей радиации на течение поставматической регенерации скелетной мышечной ткани (3). Было показано длительное воздействие на организм ионизирующих излучений при использовании малых суточных доз, несмотря на отсутствие выраженных морфологических изменений и интактной мышце, вызывает торможение регенерационного процесса механически травмированной мышечной ткани.

Пытаясь объяснить это явление, мы пришли к выводу, что поперечнополосатая мышечная ткань чувствительна к хроническому воздействию ионизирующих излучений. При этом было сделано предположение, что в условиях длительного непрерывного облучения поперечнополосатая мышечная ткань, отличающаяся слабо выраженной способностью к физиологической регенерации, как бы накапливает лучевое повреждение. Другими словами, отсутствие или медленное течение самообновления приводит к тому, что мышечная ткань при облучении, растянутом во времени, «суммирует» о повреждение.

Однако, в связи с имеющимися указаниями об усиливении эффекта лучево-повреждения ткани при тотальном облучении животных по сравнению местным ее облучением, возникает вопрос, не является ли торможение генерационного процесса в предыдущих наших исследованиях (2, 3) результатом лучевой болезни организма. С этой целью мы изучили влияние местного, длительного, фракционированного облучения на регенерационный процесс поперечнополосатой мышечной ткани, т. е. в условиях, исключающих возникновение хронической лучевой болезни. Проведение такого исследования, кроме того, имеет и самостоятельный интерес, так как в практической медицине при рентгено-и радиотерапии используется главным образом локальное облучение дробными дозами.

Работа выполнена на белых мышах-самцах, одного веса и возраста; использовано 80 животных. Облучение производилось рентгеновскими лучами в аппарате РУМ-3 при напряжении 190 кв, силе тока 20 ма, расстоянии от источника 40 см, фильтрах 0,5 Си-0,5 Аи. Все тело животного облучивалось свинцовой пластинкой толщиной 4 мм, оставалась открытой лишь левая голень, которая подвергалась прямому воздействию лучей.

При фракционированном облучении варьировались величина дробной дозы и интервалы между облучениями, в обоих вариантах достигалась одна и та же суммарная доза 3000 г.

В I серии мы облучали левую заднюю конечность животных каждый день в течение 1 мес. по 300 г за 1 сеанс облучения.

II серия включала животных, конечность которых подвергалась ежевечернему воздействию радиации по 100 г, также в течение 1 мес., III серия — контрольные, необлученные животные. Кроме того, дополнительным кон-

тролем служила правая задняя необлученная конечность тех же подопытных животных.

Избранные нами разовые дозы для локального фракционированного облучения (100 и 300 г) являются теми дозами рентгеновских лучей, которые не оказывают тормозящего воздействия на течение регенерационного процесса мышечной ткани ни при местном (6), ни при общем однократном облучении (2). Это давало возможность более точно подтвердить эффект суммации лучевого повреждения при хроническом воздействии радиации.

Как показали наблюдения, у подопытных животных каких-либо симптомов лучевой болезни не возникало, количество лейкоцитов было в пределах нормы, вес и общее состояние не отличались от контрольных. Ни одно живое в течение опытов не погибло.

По накоплении дозы 3000 г, через 1 сутки после последнего облучения, производилось механическое повреждение передней берцовой мышцы обеих задних конечностей (контрольной и облученной). Разрез производился одновременно через кожу и середину мышцы на глубину, равную половине ее толщины.

Конечно вместе с частью таза фиксировалась в ценкер-формоле в различные сроки после нанесения травмы (от 12 час. до 30 суток). Вся передняя берцовая мышца заливалась целлоидин-парафином. Серийные срезы окрашивались гематоксилином Каракчи и эозином, по Маллори, железным гематоксилином по Гейденгайну, азокармином и азур II-эозином.

Микроскопическое исследование показало, что после механического повреждения как в контрольной, так и в подопытной мышечной ткани возникают дегенеративные изменения. В участках мышечных волокон, подвергшихся деструкции, наблюдается восковидный некроз, затем глыбчатый и зернистый распад; в некоторых волокнах можно видеть дискоидальную фрагментацию и вакуолизацию саркоплазмы. Встречаются волокна, в которых обнаруживается резко выраженная продольная исчерченность, как бы «расчесывание» на миофибриллы. Дегенеративные изменения распространяются вдоль мышечных волокон в стороны от места разреза, захватывая в процесс соседние участки, не подвергшиеся непосредственной травме.

У контрольных животных, а также в контрольной конечности подопытных мышей распавшиеся участки мышечных волокон резорбируются из раны на 3—4 сутки путем лизиса и фагоцитоза клеточными элементами гематогенного и соединительнотканного происхождения.

По мере ликвидации некротических масс происходит рост к центру раны молодой грануляционной ткани, в которой на 5—6 сутки отчетливо выявляются тонкие коллагеновые волокна.

Наряду с процессами распада и резорбции мышечного детрита в контроле на 3—4 сутки уже ясно обнаруживаются проявления регенерации мышечных волокон. Морфологически это выражается в дедифференцировке, происходящей на концах жизнеспособных участков механически поврежденных мышечных волокон и заключающейся в исчезновении поперечной и продольной исчерченности, скоплении ядер, увеличении их размеров и некотором округлении, в накоплении нукleinовых кислот. Такие участки, так называемые мышечные почки, при окраске азур II-эозином, в отличие от старых мышечных волокон, имеют голубой оттенок.

В дальнейшем происходит увеличение количества ядер, главным образом амитотическим путем, и мышечные почки, превращаясь в миосимпласты, врастают в грануляционную ткань, направляясь к центру раны. К 5 суткам количество миосимпластов заметно увеличивается, ядра лежат в виде цепочек иногда в 2—3 ряда.

На 8 сутки молодые мышечные элементы находятся на стадии мышечных трубочек; ядра в них занимают центральное положение, саркоплазма еще отличается базофилией и при окраске азур II-эозином сохраняет голубой цвет; миофибриллы располагаются по периферии, и в них уже намечается поперечная исчерченность (рис. 1, 1а).

*a*

*b*

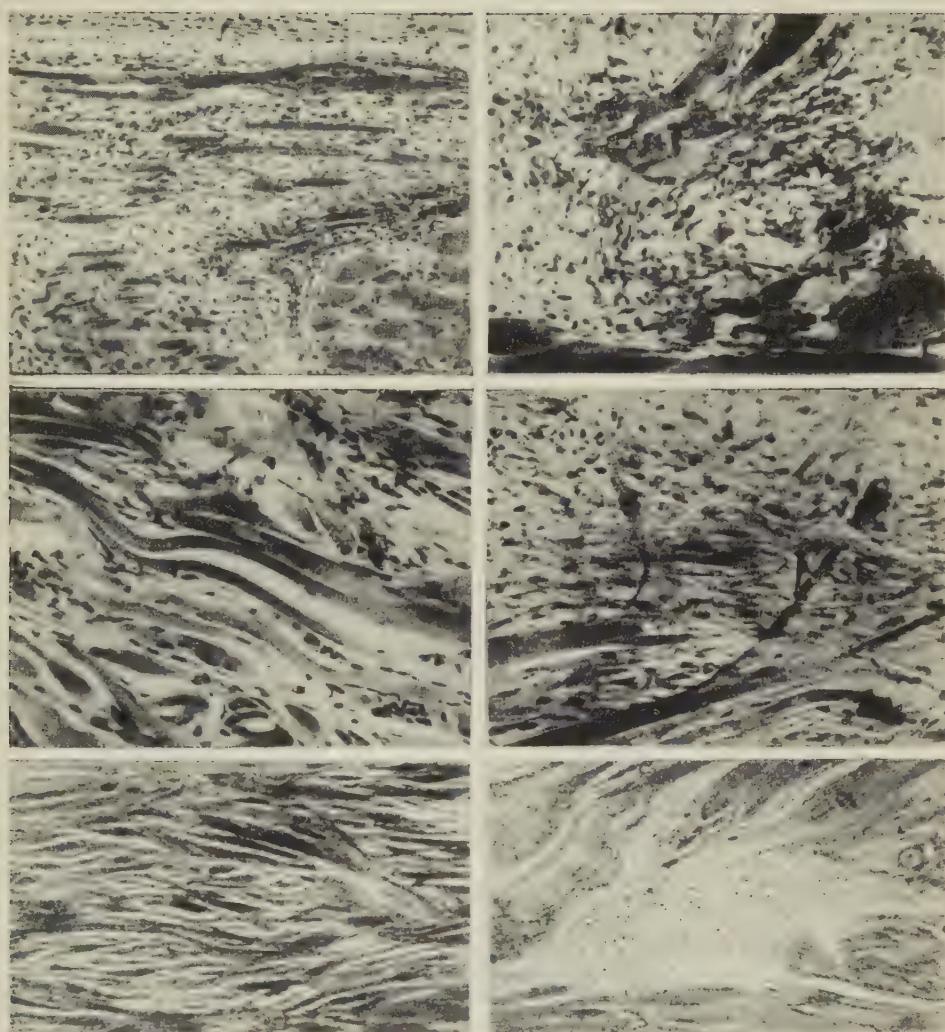


Рис. 1. Регенерация поперечнополосатой мышечной ткани. I—8 сутки после механической травмы. Ок. 5, об. 20×. *a* — контроль; в области дефекта большое количество мышечных трубочек и молодых мышечных волокон; *б* — местное фракционированное облучение; в области дефекта единичные неполноценные миосимпласты с дегенерирующими ядрами. II — 15 сутки после травмы. Ок. 5, об. 40×. *a* — контроль; мышечный регенерат, заполняющий область дефекта, состоит из молодых мышечных волокон; *б* — местное фракционированное облучение; дефект выполнен соединительной тканью, по периферии дефекта располагаются единичные тонкие мышечные волокна. III — 30 сутки после травмы. Ок. 5, об. 10×. *a* — контроль; мышечный регенерат отличается от нормальной мышечной ткани лишь неправильной ориентацией мышечных волокон; *б* — местное фракционированное облучение; область дефекта выполнена соединительной тканью с единичными тонкими мышечными волокнами, располагающимися по периферии



Весь последующий процесс сводится к росту и дифференцировке мышечной ткани в регенерате.

Регенерационный процесс мышечной ткани, подвергшейся местному фракционированному воздействию рентгеновскими лучами, существенно отличается от наблюдаемого в контроле. При этом эффект воздействия на мышечную ткань почти не зависит ни от величины дробной дозы (100 или 0,1), ни от длительности интервалов между облучениями.

Однако наблюдаются некоторые различия в течении воспалительного процесса<sup>(5)</sup>; при облучении каждый 3 день дозой 300 г отмечалась более вялая, чем в контроле лейкоцитарная реакция и несколько замедленная резорбция некротических масс из раны, хотя следует отметить, что интенсивность ста грануляционной ткани и кровеносных сосудов во всех случаях мало отличается от наблюдаемой в контроле.

Существующие различия в течении восстановительного процесса многоатомно облученной мышцы, по сравнению с контрольной, касаются главным образом мышечных волокон. В контроле, например, на 2 сутки почти преобладает вовлечение новых участков мышечных волокон в деструктивный процесс. В отличие от этого в облученных мышцах деструктивные процессы подерживаются и могут наблюдаться еще на 3—5 сутки, а иногда и в более поздние сроки.

Процесс морфологической дедифференцировки культей травмированных мышечных волокон менее выражен, и мышечных почек почти не образуется. Главно выражено накопление нукleinовых кислот, о чем свидетельствует сниженная базофилия концов мышечных волокон при окраске азур-эозином.

В многократно облученной мышце на 8 сутки (рис. 1, Iб) среди грануляционной ткани встречаются лишь единичные, неполноценные миосимпласты, резко отличающиеся от мышечных трубочек, заполняющих дефект контроле. Саркоплазма таких миосимпластов бедна нукleinовыми кислотами и имеет слабо выраженную базофилию только в окружении ядер. Позднее могут достигать чрезмерно больших размеров, но, очевидно, теряют способность к размножению, так как количество их в миосимпластах незначительно и не превышает 2—3. Это обстоятельство соответствует данным В. Дмитриевой для однократного местного облучения. Ядра, в отличие от контроля, никогда не располагаются в виде цепочек, а лежат беспорядочно на некотором расстоянии друг от друга.

Часто описанные миосимпласты не проявляют способности к дальнейшему развитию, к дифференцировке, и мышечных трубочек из них не образуется. Они, как правило, дегенерируют, саркоплазма подвергается вакуолизации и зернистому распаду, ядра пикнотизируются и лизируются.

На 10—12 день после травмы в облученных мышцах нередко можно видеть продольное отщепление базофильных ядерносаркоплазматических фрагментов от сохранившихся участков перерезанных мышечных волокон. Миосимпласты, образующиеся путем такого отщепления, сохраняют поперечную исчерченность миофибрилл. Они имеют тенденцию роста к центру раны; некоторые из них древовидно ветвятся. Однако большая часть таких миосимпластов отличается вялым ростом как в длину, так и в толщину, некоторые из них подвергаются дегенеративным изменениям.

В результате к 15 суткам по периферии дефекта вблизи старых мышечных волокон редко располагаются короткие миосимпласты, и лишь единицы из них достигают центра раны, где лежат среди соединительной ткани, составляющей основную массу регенерата. Они, как правило, лишены ядер и имеют вид очень тонких волоконец (рис. 1, IIб).

В отличие от этого, в контроле в зоне дефекта на 15 сутки уже хорошо сформирован мышечный регенерат. На этой стадии он состоит из молодых мышечных волокон. Последние отличаются от зрелых волокон меньшим либром, центрально расположенным ядрами и значительными прослойками соединительной ткани между ними (рис. 1, IIа).

К 30 суткам только немногие из мышечных волокон кажутся тоньше обычных. Поперечная и продольная исчерченность в них отчетливо выражена; ядра, как правило, располагаются над сарколеммой и только в некоторых волокнах продолжают занимать центральное положение. Мышечный регенерат к концу репарации (30 сутки) отличается от нетравмированной мышцы лишь неправильной ориентацией волокон (рис. 1, IIIa).

У подопытных животных при локальном многократном воздействии радиации посттравматическая регенерация и на этот срок (30 суток) продолжает резко отличаться от контроля; зона дефекта в основном выполнена соединительной тканью с большим или меньшим количеством жировых клеток. По периферии дефекта встречаются отдельные тонкие мышечные волокна, значительно отличающиеся от обычных зрелых (рис. 1, IIIb).

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что посттравматическая регенерационная способность поперечнополосатой мышечной ткани при локальном фракционированном облучении оказывается в значительной степени подавленной.

Несмотря на использование разовых доз (100 и 300 г), которые при однократном воздействии радиации не вызывают нарушений в течении регенерационного процесса травмированной мышцы (2, 6), при повторных облучениях конечности в этих дозах эффект торможения регенерации становится совершенно отчетливым.

Работами Т. Н. Тужилковой, В. П. Михайлова, Е. В. Дмитриевой, а также нашими предыдущими исследованиями было показано, что течение регенерационного процесса облученной мышечной ткани в большой мере зависит от воспалительной реакции и интенсивности роста грануляционной ткани.

Однако существенно отметить, что в примененных нами условиях опыта воспалительная реакция почти не отличалась от контроля, не был заметно подавлен и рост грануляционной ткани. Это говорит в пользу того, что получченное торможение регенерационного процесса при локальном многократном воздействии радиации является результатом повреждения самой мышечной ткани.

Это подтверждает предположение Г. С. Стрелина (7) о том, что поперечнополосатая мышечная ткань вследствие слабо выраженной способности к физиологической регенерации, в процессе которой могло бы происходить ее оздоровление, «суммирует» лучевое повреждение. Не проявляясь морфологически в отсутствие посттравматической регенерации, лучевое повреждение обнаруживается в механически травмированной мышце, в эффекте снижения ее регенерационной способности.

Центральный научно-исследовательский  
институт медицинской радиологии

Поступило  
18 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Дмитриева, Тез. докл. научн. конфер., посвящ. 250-летию Ленинграда 28—31 мая, Л., 1957. <sup>2</sup> Н. В. Козлова, В кн. Лучевая болезнь и комбинированные поражения организма, Л., 1958, стр. 326. <sup>3</sup> Н. В. Козлова, Тр. II гистологич. конфер., М., 1959. <sup>4</sup> В. П. Михайлов, Тез. докл. VI Всесоюзн. съезда анат. гистол. и эмбриол., Киев, 1958. <sup>5</sup> В. В. Осинская, Вестн. рентгенол. и радиол. 20, 296 (1938). <sup>6</sup> Т. Н. Тужилкова, Мед. радиол., № 4, 14 (1956). <sup>7</sup> Г. С. Стрелин, Мед. радиол., № 1, 1, 27 (1956).

С. П. ЯРМОНЕНКО и Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

**ДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ-БИС-( $\beta$ -ХЛОРЭТИЛ)-АМИНА ( $HN2$ )  
НА ЛЯГУШЕК В УСЛОВИЯХ ЗИМНЕЙ СПЯЧКИ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 IV 1959)

Хлорэтиламины, в частности  $HN2$ , являясь типичными алкилирующими радиомиметическими веществами (<sup>1, 2</sup>) четко воспроизводят радиобиологический эффект: подавление митозов и мутагенное действие (<sup>3</sup>), нарушение нутриентного обмена (<sup>4, 5</sup>), угнетение кроветворения (<sup>6, 7</sup>) и поражение желудочно-кишечного тракта (<sup>8</sup>). Аналогия в действии излучений и  $HN2$  распространяется и на средства защиты от вызываемых ими поражений (<sup>9</sup>). Наиболее активные радиозащитные препараты типа меркамина обладают выраженным защитным действием и при интоксикации  $HN2$  (<sup>10-14</sup>). Все это свидетельствует об общности механизмов на определенных этапах биологического действия ионизирующих излучений и радиомиметических веществ алкилирующего типа.

Полагая, что радиобиологический эффект опосредован не только коротковременными радикалами ( $HO_2$ ,  $OH$ ,  $H$ ), но и более стойкими промежуточными продуктами их дальнейших превращений, мы считаем, что  $HN2$  моделирует действие последних. В связи с этим следует признать, что в основе радиационного воздействия, так же как и радиомиметического, лежат определенные имиические реакции, скорость которых должна иметь температурную зависимость. Течение лучевой болезни при низких температурах ( $0-12^\circ$ ) подобно изучено на лягушках (<sup>5-17</sup>), мышах (<sup>18-21</sup>), крысах (<sup>18, 22</sup>), сусликах (<sup>23, 24</sup>) и сонях (<sup>25-27</sup>). При облучении и дальнейшем содержании животных в этих условиях лучевая болезнь развивается чрезвычайно медленно. Наиболее четко это показано на пойкилотермных животных; так, в условиях зимней спячки ( $5-6^\circ$ ) у лягушек, облученных даже в шестикратной смертельной дозе (6000 г), в течение 130 дней не наблюдается признаков лучевого синдрома и смертности (<sup>16</sup>). При перенесении гибернированных животных в условия комнатной температуры ( $20-23^\circ$ ) лучевая болезнь развивается с обычными для данной дозы скрытым периодом и смертностью (<sup>16, 25</sup>).

Данные по температурной зависимости радиомиметического эффекта алкилирующих агентов весьма ограничены. На супензиях опухолевых легок показана четкая температурная зависимость действия трихлортриэтиламина ( $HN3$ ), особенно его N-окиси; последняя при  $37^\circ$  в 2-3 тыс. раз более активна, чем при  $5^\circ$  (<sup>28</sup>). Аналогичные данные получены при обработке актерий триэтиленмеламином (ТЭМ) в условиях 2 и  $32^\circ$  (<sup>29</sup>).

Нам неизвестны подобные исследования на целостном организме.

В настоящей работе изучено течение интоксикации  $HN2$  при низких температурах в сопоставлении с аналогичными данными для лучевого воздействия (<sup>16</sup>).

Опыты выполнены на 100 лягушках (*Rana temporaria*, ♂ ♀, 25-40 г). Животные содержались в стеклянных кристаллизаторах (слой воды — 3 см), фаянсовыми платформами для выполнения. Кристаллизаторы с опытными лягушками за 1 сутки до введения  $HN2$  помещались в холодильник ( $0-1^\circ$ ), с контрольными — в термокамеру ( $18-20^\circ$ ). Те и другие группы имели биологический контроль (по 20 интактных лягушек, содержащихся в аналогич-

ных условиях)\*. У всех животных ежедневно производилась замена вод HN2 вводился в мышцы бедра в виде водного раствора хлоргидрата в доз 40, 60 и 200 мг/кг.

Контрольные животные погибали в следующие сроки после введен HN2: при 40 мг/кг — через 5—12 суток, при 60 мг/кг — через 1—3 сут и при 200 мг/кг — через 3—6 час. Содержание опытных лягушек до после введения HN2 при 0—1° приводило к значительному удлинению пр продолжительности жизни. Даже при 200 мг/кг гибель наблюдалась ли на 3—4 сутки, а при 60 мг/кг — на 5—12 сутки. При 40 мг/кг до 30 дня гибь животных вообще не было. С 24 дня 5 лягушек из этой группы были пер ведены в условия контроля (18—20°); через 2 дня у них начали проявлять признаки болезни, а через 3—6 дней все животные пали. Динамика гибь опытных и контрольных животных приведена на рис. 1. На рис 2 показан

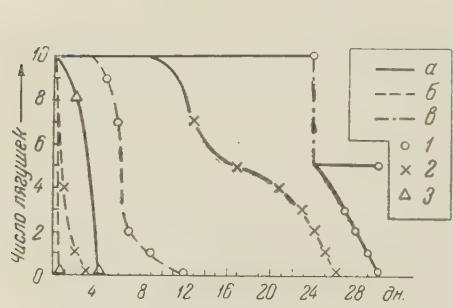


Рис. 1. Температурная зависимость смертности лягушек при воздействии различных доз HN2. а — 0—1°, б — 18—20°, в — с 24 суток 5 лягушек содержались при 18—20°, а 5 оставлены при 0—1°; 1 — доза 40 мг/кг, 2 — 6 мг/кг, 3 — 200 мг/кг

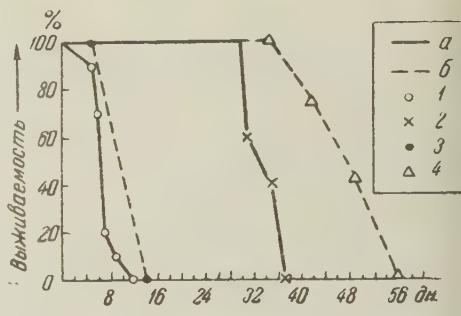


Рис. 2. Температурная зависимость смертности лягушек при облучении 9000 г (16) при воздействии HN2 (40 мг/кг). а — HN2; б — облучение; 1 — 0—1°, 2 — 18—20°, 3 — 5°, 4 — 23°

корреляция полученных данных с действием излучений; как видно, интоксикация HN2 протекает более ускоренно, чем лучевая болезнь; даже от однократной смертельной дозы HN2 (40 мг/кг) как при 0—1°, так и при 18—20° гибель лягушек наступает заметно быстрее, чем от девятирратной смертельной дозы облучения (9000 г) соответственно при 5 и 22°. Тем не менее, в обоих случаях четко видны общие закономерности, свидетельствующие о кинетической близости протекающих реакций.

Пока нет удовлетворительного объяснения феномену замедления лучевой болезни в условиях низких температур. Предположения большинства исследователей сводятся к признанию определяющей роли снижения обменных процессов.

Полученные нами данные позволяют однозначно объяснить это явление как в случае радиационного, так и радиомиметического воздействия. Упомянутые выше промежуточные продукты, так же как и HN2, являясь достаточно реакционноспособными, при обычной температуре практически мгновенно реагируют с биосубстратом; с понижением температуры их реакционная способность резко снижается, что и обуславливает замедление развития патологического процесса.

Высказанные соображения хорошо согласуются с рядом экспериментальных фактов: а) развитие лучевой болезни и интоксикации HN2 у гибернированных животных при перенесении их в условия комнатной температуры (1<sup>6</sup>, 2<sup>5</sup>) и наши данные; б) неэффективность меркамина при введении его сразу после облучения в обычных условиях (3<sup>0</sup>); в) возможность защиты меркамином через 21 день после облучения в условиях зимней спячки (2<sup>2</sup>).

\* За время опытов (3 мес.) в биологическом контроле пало 6 лягушек.

Проведенный сравнительный анализ биологического действия ионизирующих излучений и *HN2* в условиях зимней спячки разъясняет некоторые стороны первичных механизмов поражающего действия обоих агентов. При этом преимуществом радиомиметического моделирования радиобиологического эффекта является возможность изучения действия определенных химических веществ — в противоположность пока неидентифицированным промежуточным продуктам, образующимся при облучении.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
31 III 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ch. Auegbach, Rad. Res., **9**, 1, 33 (1958). <sup>2</sup> R. Demmler, Strahlentherapie, **103**, 4, 695 (1957). <sup>3</sup> Ch. Auegbach, Ann. N. Y. Acad. Sci., **68**, 3, 731 (1958). <sup>4</sup> Дж. Батлер, Ионизирующие излучения и клеточный метаболизм, ИЛ, 1958, стр. 83. <sup>5</sup> С. П. Яроминенко, Медицинская радиология, **4**, 3 (1959). <sup>6</sup> Г. Л. Жданов, Диссертация, М., 1951. <sup>7</sup> Л. Элсон, Вопросы радиобиологии, М., 1956. <sup>8</sup> H. Webert, B. Graig, Friedmann, Cancer, **4**, 1250 (1951). <sup>9</sup> Р. Г. Костяковский, Тр. Воен. Акад. Хим. защиты, **20**, 4, 5, (1956). <sup>10</sup> O. Rezepik, Nature, 4375, 454 (1953). <sup>11</sup> Р. Дэзев, Вопросы радиобиологии, М., 1956. <sup>12</sup> A. J. Therkelsen, Acta radiol., **49**, 1, 49 (1958). <sup>13</sup> A. J. Therkelsen, Radiation Res., **9**, 1, 194 (1958). <sup>14</sup> P. H. Craig, D. P. Jacobus, J. Shiger, M. U. Alam, Radiation Res., **9**, 1, 103 (1958). <sup>15</sup> H. M. Patt, M. N. Swift, E. Tuggee, Federat. Proc., **7**, 90 (1948). <sup>16</sup> H. M. Patt, M. N. Swift, Am. J. Phys., **155**, № 3, 88 (1948). <sup>17</sup> B. M. Allen, O. A. Schjeicl, L. B. Hahwald, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **73**, № 1, 60 (1950). <sup>18</sup> T. C. Evans, W. A. Robbie, J. Goodrich, J. C. Slaughter, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **46**, № 4, 662 (1941). <sup>19</sup> Sh. Hornesey, Nature, **178**, № 4524, 87 (1956). <sup>20</sup> Sh. Hornesey, Proc. Roy. Soc., B, **147**, № 929, 547 (1957). <sup>21</sup> Л. Н. Мушкина-Удгодская, Вестн. рентгенол. и радиол., **3**, 3 (1958). <sup>22</sup> Н. С. Касьянов, Г. Н. Елпатьевская, Вестн. рентгенол. и радиол., **4**, 11 (1955). <sup>23</sup> F. Smith, M. Grenan, Science (Washington), **113**, 886 (1951); Fed. Proc., **10**, 128 (1951). <sup>24</sup> K. C. Blasie, Science (Washington), **116**, 570 (1952); VII International Congr. Radiol., 1953. <sup>25</sup> H. A. Kunkel, G. Hohne, H. Maass, Naturforsch., **12B**, № 3, 144 (1957). <sup>26</sup> M. Krahe, H. Kunkel, H.-J. Schmert, Radiology, **70**, № 5, 799 (1958). <sup>27</sup> H. A. Kunkel, G. Schubert, Radiation Res., **9**, № 1, 141 (1958). <sup>28</sup> D. Schmahl, Naturwiss., **43**, № 9, 199 (1956). <sup>29</sup> V. N. Iyer, W. Szybalski, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **44**, № 5, 446 (1958). <sup>30</sup> Z. M. Bacq, P. Alexander, Fundamentals of Radiobiol., 290 (1955).

Д. И. САПОЖНИКОВ, З. М. ЭЙДЕЛЬМАН, Н. В. БАЖАНОВА и О. Ф. ПОПОВА

ТОРМОЖЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНОЙ СВЕТОВОЙ РЕАКЦИИ  
ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ КСАНТОФИЛЛОВ

(Представлено академиком А. И. Опарином 23 IV 1959)

В последние годы появились исследования, в которых высказывается предположение об участии каротиноидов при переносе кислорода в процессе фотосинтеза (1-5).

Сапожников, Красовская и Маевская (3, 4) обнаружили изменения в соотношении содержания лютеина и виолаксантинов в зависимости от светового фактора. На свету разность между их процентным содержанием увеличивалась, т. е. происходило уменьшение содержания виолаксантинов и увеличение количества лютеина. В темноте же эта разность уменьшалась. Авторами было высказано предположение об энзиматической природе взаимопревращения этих двух ксантофиллов и о возможном участии этой ферментной системы в переносе кислорода при фотосинтезе.

Дальнейшее изучение особенностей этих реакций (4) показало, что в анаэробных условиях тормозилось образование виолаксантинов (темновая реакция), световая же реакция анаэробиозом не угнеталась.

Так как в световой реакции превращения ксантофиллов происходил перенос кислорода, то представлялось важным выяснить условия торможения этой реакции.

Рядом авторов было испытано действие фотосинтетических ядов и в первую очередь гидроксиламина, являющегося специфическим ингибитором выделения кислорода в процессе фотосинтеза (6-9).

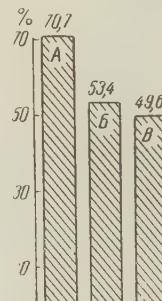
В настоящем сообщении излагаются результаты изучения торможения гидроксиламином световой реакции при превращении лютеина и виолаксантинов.

Объект и методика исследования

Объектом исследований служила элодея (*Elodea canadensis*). Для опыта были взяты наиболее молодые верхушки побегов, длиною 2—3 см. После предварительной просушки фильтровальной бумагой они помещались в чашки Кюхнера с растворами яда определенной концентрации. Контролем служили растения, находившиеся в водопроводной воде. Одна часть чашек Кюхнера с опытными и контрольными растениями выставлялась на свет, а другая помещалась в темноту. Источником света служила 1000-ваттная лампа ЗН-8. Для поглощения инфракрасной радиации между лампой и стеклянными чашками с элодеей помещался водный экран. За время экспозиции колебания температуры не превышали 2—3°. После экспозиции на свет и в темноте растения быстро обсушивались фильтровальной бумагой и растворялись в растворе ацетона со спиртом в отношении 3 : 1, с добавлением 2—3 капель насыщенного раствора соды. Все опытные порции измельчались одновременно. Пигменты из спирто-ацетонового раствора переводились в петролейный эфир; разделение их производилось при помощи хроматографии на бумаге. Количественное определение производилось на фотоэлектротро-

риметре (ФЭК-М). Концентрации пигмента вычислялись по градуированной кале, полученной с помощью растворов чистых пигментов известной концентрации. Количество пигментов в элюате с хроматограммы получали путем умножения вычисленной концентрации на объем раствора (10<sup>6</sup>). Повторность опытов по каждому варианту — трехкратная. Для определения со-

с. 1. Влияние гидроксиламина в концентрации 0,01 *M* на свето-реакцию. Экспозиция в растворе яда 20 мин. Интенсивность света 50 000 лк. Высота столбиков пропорциональна превышению процентного содержания лютеина над содержанием виолаксана (по отношению к их сумме). *A* — контроль, свет; *B* — контроль, темнота; *C* — гидроксиламин, свет

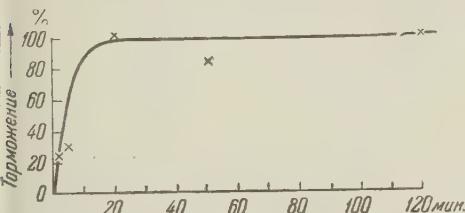


ржания пигментов в каждой повторности были взяты три параллельныеобы, отклонения от средних не превышали 5%.

Для выяснения условия действия яда на взаимопревращение лютеина и олаксантинса в предварительных опытах были испытаны различные экспозиции в растворе яда (от 2 до 120 мин.), различные интенсивности освещения (9 до 100 тыс. лк) и концентрации гироксиламина (от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-2} M$ ).

## Результаты опыта в

Изучение условий действия гидроксиламина на световую реакцию привело нас к выводу, что достаточно четкие результаты получаются при 20-минутной экспозиции в концентрации яда  $1 \cdot 10^{-2} M$  и интенсивности освещения в 50 000 лк. На рис. 1 приводятся результаты типичной серии опытов.



ис. 2. Торможение гидроксиламином световой  
реакции при различной экспозиции в 0,01 M  
растворе

ставление этих цифр показывает, что гидроксиламин полностью тормозит световую реакцию превращения ксантофиллов.

Вторая серия опытов была поставлена с целью выяснить зависимость степени торможения световой реакции от времени воздействия яда.

Величина термоокисления в процентах выражалась пробой

$$K = \frac{A - B}{C} \cdot 100,$$

де  $A$  — превышение процентного содержания лютеина над таковым иолаксантином при экспозиции на свету без яда,  $B$  — та же разность на свету в присутствии яда,  $C$  — та же разность в темноте.

Из рис. 2 видно, что торможение световой реакции усиливается по мере увеличения длительности экспозиции в яде. Максимальное подавление ре-

акции наступает через 20 мин., поскольку гидроксиламин относится к веществам, медленно проникающим в растительную клетку (11).

На рис. 3 приведены результаты серии опытов, поставленных для выяснения зависимости торможения световой реакции от интенсивности света.

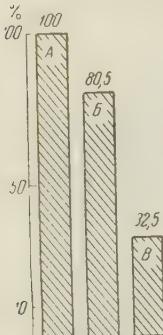


Рис. 3. Торможение световой реакции гидроксиламином в концентрации  $0.01 M$  при равной интенсивности света. Высота столбиков пропорциональна степени торможения: *A* — при 50 тыс. лк, *B* — при 80 тыс. лк

при одной и той же концентрации яда. В этих опытах установлено, что увеличение интенсивности освещения до 80 и 100 тыс. люксов при концентрации яда  $1 \cdot 10^{-2} M$  приводит к резкому снижению степени торможения световой реакции.

Последняя серия опытов была поставлена для выяснения вопроса о том, может ли повышение концентрации яда увеличить степень торможения световой реакции при высокой интенсивности света. Как видно из рис. 4, при интенсивности освещения в 100 тыс. люксов максимальное торможение световой реакции достигается при увеличении концентрации яда до  $4 \cdot 10^{-2} M$ . В среднем из 9 анализов торможение реакции составляло 82,3%. 100% торможение было получено лишь в одном из опытов.

#### Обсуждение результатов

В наших опытах мы пользовались сравнительно высокими интенсивностями света и повышенными концентрациями гидроксиламина. Выбор этих условий объясняется следующими соображениями. В работах ряда авторов (12-14) было установлено, что торможение фотосинтеза наступает при концентрации гидроксиламина  $1 \cdot 10^{-4} M$ . В этих опытах была использована сравнительно низкая интенсивность освещения (5—20 тыс. люксов). Для получения же достаточно четких и достоверных сдвигов в соотношении содержания лютеина и виолаксантина были необходимы интенсивности света около 50 тыс. люксов. При увеличении же интенсивности освещения, как видно из результатов 4-й серии наших опытов, для торможения световой реакции требуется повышенная концентрация яда. Согласно гипотезе Гаффрана и др. (7, 9, 15) можно предположить, что необходимость в увеличении концентрации яда при высоких интенсивностях света обусловлена интенсивностью фотосинтеза, а следовательно и уровнем энзиматической активности специфических катализаторов реакции освобождения кислорода.

#### Выводы

1. Световая реакция превращения ксантофиллов может быть полностью ингибирована определенными концентрациями гидроксиламина.

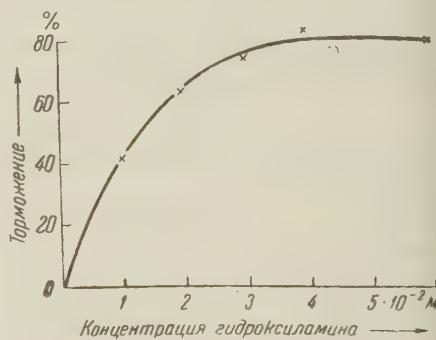


Рис. 4. Влияние концентрации гидроксиламина на торможение световой реакции. Интенсивность освещения 100 тыс. лк

2. С увеличением интенсивности света повышается концентрация ингибитора, необходимая для торможения световой реакции.

3. Подтверждается предположение об энзиматическом характере своей реакции взаимного превращения ксентсфиллов и о тесной связи этой системы с переносом кислорода в процессе фотосинтеза.

Поступило  
16 III 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. И. Сапожников, Биохимия, **2**, 730 (1937). <sup>2</sup> G. D o g o u g h, M. C a l i n, J. Am. Chem. Soc., **73**, № 5, 2362 (1951). <sup>3</sup> Д. И. Сапожников, Т. А. Красовская, А. Н. Маевская, ДАН, **113**, 2 (1957). <sup>3</sup> Д. И. Сапожников, В. Бажанова, ДАН, **120**, 5 (1958). <sup>5</sup> V. L u n c h, C. F r e n c h, Arch. Biochem. and Biophys., **70**, 382 (1957). <sup>6</sup> K. S h i b a t a, E. J a k u s h i i, Naturwiss., **21**, 267 (1933). <sup>7</sup> H. G a f f r o n, J. Gen. Physiol., **26**, 2, 195 (1942). <sup>8</sup> M. I s h i m o r o, T. J a g i, M. S h i r a k i, J. Bicchem., **44**, 11, 707 (1957). <sup>9</sup> S. W e l l e r, J. F r a n k, J. Phys. Chem., **45**, 9, 1359 (1941). <sup>10</sup> Д. И. Сапожников, И. А. Бронstein-Попова, Т. А. Красовская, Физиол. раст., **3**, 5 (1956). <sup>11</sup> H. G a f f r o n, E. F a g g e r, J. R o s e n b e r g, Symp. Soc. Exp. Biol., **5**, 262 (1951). <sup>12</sup> H. N a m i t a g a, Acta Phytochimica, Japan, **10**, 271, 343 (1938). <sup>13</sup> B. K. B r i l l i a n t, A. K r u p n i k o v a, Тр. БИН, сер. IV, **9**, 77 (1953). <sup>14</sup> H. G a f f r o n, Biol. (Cambridge) Phil. Soc., **19**, 1 (1944). <sup>15</sup> J. F r a n k, C. F r e n c h, T. R u c k, Phys. Chem., **45**, 1270 (1941).

АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

Л. П. ЧЕЛЬЦОВА

О ДЕЛЕНИИ КЛЕТОК ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КОРНЯ ОДУВАНЧИКА

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 23 IV 1959)

Вопрос о типах размножения клеток при регенерации растений в силу своей теоретической и практической значимости привлекает в последние годы внимание многих цитологов. Однако имеющиеся литературные данные крайне не противоречивы. Одни авторы указывают, что этот процесс в основном идет через различные формы немитотического деления, другие утверждают, что при регенерации имеет место только митоз. Так, Я. Е. Элленгорн, И. Е. Глущенко, А. С. Афанасьева (1) указывали, что процессы регенерации в тканях клубня картофеля идут за счет немитотических делений. В 1955 г. этими же авторами было показано, что процесс каллюсообразования у томатов происходит также за счет немитотического размножения клеток, в основном, путем дробления и рубцевания. М. С. Навашин и Л. М. Макушенко (2), изучая начальные стадии образования регенерантов на гипокотиле льна а именно образование меристематического зачатка, способного развиваться в нормальный побег, показали, что этот процесс происходит исключительно на основе митотического деления. На основании этих данных авторы делают вывод, что имеющиеся в литературе описания немитотических делений при регенерации растений, очевидно, ошибочны.

В связи с этим нами проводилось исследование типов размножения клеток при регенерации корня одуванчика (*Taraxacum officinale*). Этот объект был выбран по двум причинам. Во-первых, при срезании корня в месте корневой шейки на нем быстро развиваются побеги. Образование их можно наблюдать и в естественных условиях, когда по тем или иным причинам происходит повреждение листовой поверхности (при заболеваниях, при выпадении листьев и т. д.). Во-вторых, в ответ на срезание корня на нем образуется слой таблитчатых клеток, закрывающих место среза, каллюс и клетки меристемы, что позволяет наблюдать деления клеток в различных тканях.

Работа проводилась в 1957—1958 гг. Каждый месяц, с мая — начала вегетации растений, — по сентябрь, на участке выкапывались растения одуванчика. После удаления листьев под корневой шейкой вырезалась нижняя часть корня, длиной 4—5 см, т. е. наиболее старая по возрасту и с наиболее дифференцированными клетками. Отрезки корней сажались в ящики с землей в теплице, при этом часть корня выступала над поверхностью земли примерно на 5 мм. Каждый день, со дня посадки и до 7—10 дня, когда на корне уже образуются зеленые почки будущих регенерантов, брали пробы для фиксации (срезались выступающие из земли участки корней). Материал фиксировался по Навашину. Для изготовления постоянных препаратов использовались продольные микротомные срезы толщиной 7  $\mu$ . Окрашивание препаратов проводилось железным гематоксилином по Гернгейну с подкраской лихт-грюном. Рисунки сделаны с помощью рисовального аппарата РА-1.

Анатомическое строение корня одуванчика и происходящие в нем при регенерации изменения подробно описаны в литературе (4), поэтому в данном сообщении даются лишь краткие сведения, необходимые для изложени

олученных нами результатов. На продольном срезе довольно хорошо можно различить следующие основные ткани: коровую паренхиму, вторичный луб, занимающий большую часть площади, один-два слоя камбия и древесину. Главную массу луба составляют крупные тонкостенные паренхимные клетки, среди которых правильными рядами лежат группы собственно луба млечниками.

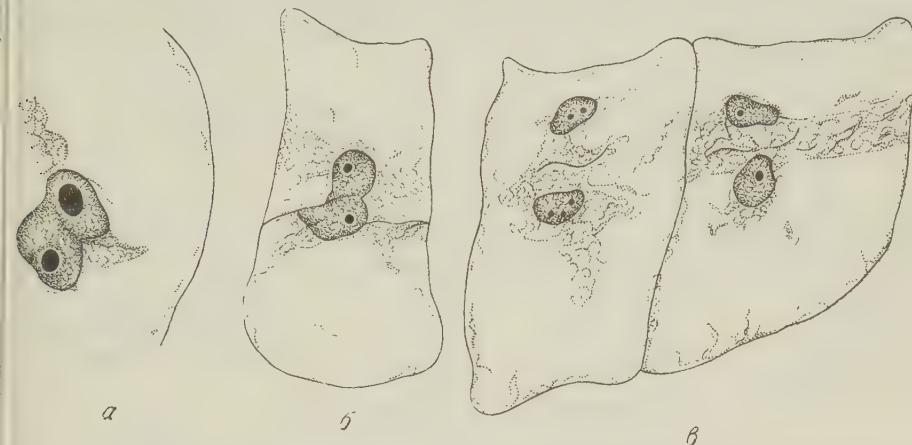


Рис. 1. Немитотическое деление клеток в лубяной паренхиме. Фиксировано по Навашину, окрашено железным гематоксилином по Гейденгайну. Об. 90×[Nap-1,25. ок. 7. а — 1700×, б, в — 1200×

На 2—3 день после того, как корень был срезан и посажен в землю, можно было видеть, как под пленкой поврежденных и отмерших клеток паренхимные клетки луба наполняются крупными желтоватыми каплями. Клетки начинают быстро делиться, образуя слой таблитчатых клеток, закрывающих место среза. За счет деления клеток камбия и прилежащих к нему клеток паренхимы луба образуется каллюс. В его массе появляются очаги меристематических клеток, из которых и развиваются точки роста будущих регенерантов.

В настоящей работе изучались деления клеток паренхимы луба при обрывании слоя клеток, закрывающих место среза, деление клеток камбия и луба при образовании каллюса и деление клеток каллюса при образовании меристемы. В мае, когда идет рост корня, ядра в паренхимных клетках луба довольно крупные, округлые. Клетки делятся митозом; правда, митотический индекс (для подсчетов бралось от 6 до 8 растений) для них невысок и обычно не превышает 0,6—0,8 %. В клетках камбия, а также в прилежащих к ним и только что образованных клетках луба идут интенсивные митотические деления. Эти клетки не участвуют в образовании описываемого слоя, потому не будем касаться делений, происходящих в них, и рассмотрим только клетки, расположенные несколько дальше.

В июне, перед цветением и во время него, в паренхимных клетках луба, не считая клеток, прилегающих к камбию, митозов обнаружено не было. Ядра в клетках имеют совершенно иную форму, чем в мае: они вытянутые и звездчатые, часто прижатые к клеточной стенке. В сентябре в клетках паренхимы обнаруживались лишь единичные митозы.

Проведенная работа по изучению деления клеток при образовании слоя таблитчатых клеток, закрывающих место среза, дала следующие результаты. В мае, на следующий день после того как были посажены корни, деления паренхимных клеток не наблюдалось, хотя, как было отмечено выше, в нормально растущем на участке корне в этих клетках имеет место митоз. Начиная со 2 дня в клетках обнаруживаются митозы, и к 3—4 дню их митотический индекс возрастает до 0,4—0,8 %, в некоторых случаях достигая 4,9 %.

На 6–8 день митотический индекс падает до 0,2–0,1%. Такова картина деления клеток при регенерации в мае, в растущем корне, клетки которого размножаются митотически.

В июне и августе, когда в паренхимных клетках корня, взятого с участка, митозы не обнаруживаются, при образовании описываемого слоя, закрывающего срез, имеют место как митозы, так и немитозы. Ядра 3–5 рядов клеток, прилегающих к грани среза, вновь приобретают округлую форму, становятся довольно крупными и чаще занимают в клетке центральное положение.

Таблица 1

Характер деления клеток лубяной паренхимы при образовании слоя таблитчатых клеток, закрывающих место среза

Место взятия корня	Май	Июнь	Август	Сентябрь
Поле	Митозы (0,6–0,8%)	Нет делений	Нет делений	Единичн. митозы
Теплица (при регенерации)	Митозы (0,4–0,8%; макс. 4,9%)	Митозы (0,18–0,2; макс. 0,8) Немитозы	Митозы	Митозы Немитозы

Митотический индекс в этих клетках ниже, чем при регенерации корня в мае и не превышает 0,8%. Чаще же он равен 0,18–0,2%. Установить какой-либо закономерности его изменения в зависимости от хода регенерации, как это было сделано в мае, не удалось. Наряду с митозом в июне и августе наблюдались и различные формы немитотического деления. В одних случаях, ядро при этом может делиться перетяжкой (рис. 1 а) на две сравнительно равные или, наоборот, неравные части. В других на ядре образуется небольшая почечка, отделяющаяся от старого ядра и образующая новое. Деление клетки может происходить одновременно с делением ядра (рис. 1 б). При этом образующаяся от одной из клеточной стенок перегородка, доходит до начавшего делиться ядра, делит и его. В других случаях деление клетки отстает от деления ядра. Образуется двуядерная клетка, ядра которой разделены только протоплазматической «перегородкой» (рис. 1 в). Позднее в ней образуется настоящая клеточная перегородка. Наряду с описанными немитотическими и митотическими делениями клеток в корне одуванчика наблюдались и различные переходные формы, сочетающие в себе черты митоза и немитоза, при которых в ядре идет образование хромосом, однако ахроматиновое веретено не образуется, и деление ядра происходит без него. Следует отметить, что форма немитотического деления (деление перетяжкой или почкование) по-видимому, зависит от специфики того или иного растения — так же, как немитотическое деление у одних растений наблюдалось довольно часто, а у других встречалось крайне редко. В целом же следует отметить, что в июне — августе, при образовании слоя мелких клеток, закрывающих место среза, в паренхимных клетках луба имеют место как митоз, так и немитоз, что, очевидно, связано с тем, что клетки корня к этому времени уже перестают размножаться митотически. При срезании корня способность клеток делиться митозом частично восстанавливается, однако, по-видимому, не совсем; в результате наряду с митозом имеет место и немитоз.

В сентябре в корне наблюдаются единичные митотические деления, однако при регенерации также имеют место митозы и немитозы.

На 5–7 день после срезания корня образуется каллюс — ткань, в которой в дальнейшем формируются очаги меристемы. У одуванчика каллюс развивается за счет деления клеток камбия и прилегающих к ним паренхимных клеток луба. При этом нами наблюдалось только митотическое деление — независимо от того, в каком месяце проводилось наблюдение. Этим

ероятно, объясняется тем, что клетки камбия никогда не утрачивают способности делиться митозом. У прилегающих же к камбию паренхимных клеток луба способность к митозу в июне-августе лишь ослабевает (в них всегда можно обнаружить единичные митозы), но не утрачивается совсем. Под действием процессов, происходящих в корне после его срезания, эти клетки вновь начинают интенсивно делиться митозом, образуя каллюс. Это явление, очевидно, аналогично описанному уже при образовании слоя клеек, закрывающих срез, в мае. В это время в паренхиме нормально растущего корня еще наблюдается небольшое число митозов, при регенерации же митотический индекс в них возрастает, и образование описываемого слоя идет, по-видимому, в основном за счет митозов. Таким образом, при регенерации корня одуванчика наблюдались как митотические, так и немитотические деления.

В корне, срезанном в мае, когда идет его рост, при регенерации наблюдались митозы. Немитотическое деление наблюдалось при срезании корня в июне — сентябре, когда рост корня прекращался и его клетки утрачивали способность к митозу.

Институт генетики  
Академия наук СССР

Поступило  
22 IV 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. Е. Элленгорн, И. Е. Глушенко, А. С. Афанасьев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1951). <sup>2</sup> А. С. Афанасьев, И. Е. Глушенко, Я. Е. Элленгорн, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1955). <sup>3</sup> М. С. Навашин, И. М. Макушенко, В кн. Проблемы современной эмбриологии, Л., 1956. <sup>4</sup> В. К. Ва-  
силевская, Бот. журн., 22, № 1 (1937).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. С. АВДОНИН и Н. А. КОЛОСОВА

**О НЕПОСРЕДСТВЕННОМ ВЛИЯНИИ РЕАКЦИИ СРЕДЫ  
НА РАСТЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 IV 1959)

По вопросу о влиянии реакции среды на растения имеется обширная литература. В результате исследований ученых различных стран установлены оптимальные интервалы рН для большинства сельскохозяйственных растений. Установлено, что оптимальный интервал рН зависит от биологических особенностей растений и от внешних условий, в которых проявляется действие реакции среды. Так, в опытах Д. Н. Прянишникова и М. К. Домонговица в 1923 г. показано, что кальций ослабляет вредное действие ион водорода. В опытах лаборатории Д. Н. Прянишникова установлено, что оптимальный интервал реакции среды зависит от форм минеральных удобрений, которые растение получает для своего питания.

Действие кислой реакции среды на растения проявляется в зависимости от свойств почвы. Б. А. Голубев (1) проводили опыты по изучению отношения растений к реакции среды на почвах, отличающихся по запасу обменных оснований, емкости поглощения и буферности. Опыты Б. А. Голубева показали, что растения тем выносливее к кислой реакции среды, чем богаче почва основаниями, чем выше ее буферность и чем больше ее емкость поглощения. На кислой дерново-подзолистой почве растения при рН 3—4,5 погибали или давали крайне низкие урожаи, в то время как на черноземной почве при той же реакции среды растения сохранялись и давали удовлетворительный урожай.

В опытах Н. С. Авдонина установлено, что повышенные дозы фосфора ослабляют отрицательное влияние кислой реакции среды. Действие реакции среды весьма сложно и многообразно; изменение ее влечет за собой некоторые изменения реакции клеточного сока, вследствие чего изменяются и биохимические процессы в растениях. Наряду с прямым действием на растения Реакция среды оказывает большое влияние на почвенную микрофлору и свойства почвы. Так, при подкислении среды увеличивается растворимость фосфатов кальция и магния, а при подщелачивании, наоборот, их растворимость и доступность растениям снижаются. Подкисление почвы сопровождается увеличением растворимых форм алюминия, марганца и железа; их избыток вредит растениям.

Однако некоторые авторы отрицают вредное действие кислой реакции среды на растения. Так, например, шведский ученый Асландер (4) утверждал: «Кислая реакция сама по себе не вредна для наших культурных растений если только им обеспечено достаточное снабжение питательными веществами». Из этого теоретического положения Асландер и его последователи делают далеко идущий практический вывод. Асландер считает, что известкование почв производить не следует.

В связи с тем, что теоретическое положение о влиянии кислой реакции среды на растения имеет большое значение для практики земледелия, мы предприняли специальные исследования по выяснению непосредственного влияния реакции среды на растения.

Решение этого вопроса представляет большие трудности. При смешении реакции почвы изменяется не только концентрация водородных ионов, но и количество растворимых питательных веществ, изменяется деятельность микроорганизмов, характер поступления анионов и катионов.

В опытах с почвенными и водными культурами изучить непосредственное влияние концентрации водородных ионов на растения не представляется возможным, так как наряду с изменением реакции среды изменяются многие факторы, оказывающие влияние на жизнь растений.

Для того чтобы исключить косвенное влияние кислой реакции среды, мы использовали метод изолированных культур и метод периодического питания.

По методу изолированных культур, как известно, одна половина корневой системы находится в одной среде (одном сосуде), а вторая — в другом. Воспользовавшись этим методом, мы половину корневой системы растений помещали на нормальную питательную смесь при оптимальной реакции среды, вторую половину — в дистиллированную воду, реакцию которой изменяли путем прибавления кислоты или щелочи. В результате этого растения погибли на нормальной питательной смеси; к тому же разная концентрация

Таблица 1

Непосредственное действие реакции среды на растения  
(метод изолированного питания)

рН питательной смеси	рН воды	Вес растений из 1 сосуда			
		общая масса		зерно	
		г	%	г	%
4,0—4,5	4,0—4,5	18,70	100	3,83	100
6,0	4,0—4,5	26,70	142,8	8,36	218,3
4,0—4,5	6,0	23,64	126,4	5,81	151,7

Ячмень

4,0—4,5	4,0—4,5	18,70	100	3,83	100
6,0	4,0—4,5	26,70	142,8	8,36	218,3
4,0—4,5	6,0	23,64	126,4	5,81	151,7

Яровая пшеница

4,5	4,5	2,93	100	0,95	100
4,5	6,5	5,00	170,6	2,22	233,6
4,5	7,5	7,84	267,6	3,5	368,4

водородных и гидроксильных ионов не могла изменить свойства почвы, повлиять на микроорганизмы в питательной смеси, не могла оказать и непосредственного влияния на ход поступления в растения катионов и анионов из питательной смеси.

Для достижения той же цели мы использовали и метод периодического питания. Сущность этого метода заключается в следующем. Используя метод водных культур, мы выращивали растения на нормальной питательной смеси Н. С. Авдонина\*, а затем периодически, через сутки, снимали растения с питательной смеси и помещали их на дистиллированную воду, которую при помощи кислоты и щелочи доводили до соответствующей реакции. После суточного нахождения растений на кислой или на щелочной среде их возвращали на нормальную питательную смесь.

Таким образом, и здесь непосредственное воздействие на растения кислой или щелочной среды осуществлялось в дистиллированной воде, а не в питательной смеси.

Изменение реакции среды в воде не оказывало влияния на микробиологические процессы в питательной смеси и не влияло на ход поступления

\* Состав смеси Н. С. Авдонина (в граммах на литр воды):  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  240;  $\text{MgSO}_4$  0,500;  $\text{CaCl}_2$  0,150;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0,100;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,100;  $\text{CaCl}_2$  0,360;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,003;  $\text{MnSO}_4$  0,003 и железо лимоннокислое 0,025.

анионов и катионов в растения. В этом случае представилась возможность изучить влияние реакции среды на растения непосредственно. Опыты, описанной методике в течение двух лет проведены с яровой пшеницей ячменем.

Результаты опытов, проведенных методом изолированных культур, изложены в табл. 1, из которой видно, что изменение концентрации водородных ионов в воде оказало существенное влияние на растения. Изменение pH воды с 4,0 до 6,0 повысило урожай общей массы ячменя на 26,4%, а урожай зерна на 51,7%.

Еще более яркие результаты получены в опыте с яровой пшеницей. В этом опыте pH питательной смеси поддерживалась на уровне 4,5 а pH дистиллированной воды, в которой находилась половина корневой системы растений, колебалась в пределах 4,5—7,5. Как видно из приведенных цифр, изменение pH воды от 4,5 до 6,5 повысило урожай общей массы пшеницы на 70,6%, а урожай зерна — на 133,6%. Еще большее повышение урожая получено при доведении реакции среды дистиллированной воды до pH 7,5.

Аналогичные результаты получены и в опытах, проведенных методом периодического питания (табл. 2).

Таблица 2

Непосредственное действие реакции среды на растения (метод периодического питания)

pH воды, на которую помещали растения через сутки	Вес растений из 1 сосуда				Абс. вес	Процент оплодотворения		
	общая масса		зерно					
	г	%	г	%				
4,5	14,09	64,4	5,37	53,7	22,4	72,0		
6,0	21,87	100	10,0	100	23,4	85,6		
7,5	22,40	102	7,63	76,3	17,9	79,0		

Ячмень (pH питательного раствора 6,0)

pH	общая масса	зерно	абс. вес	процент оплодотворения
	г	%	г	%
4,5	14,09	64,4	5,37	53,7
6,0	21,87	100	10,0	100

Яровая пшеница (pH питательной среды 6,5)

pH	общая масса	зерно	абс. вес	процент оплодотворения
	г	%	г	%
4,5	11,8	59,0	5,25	59,1
6,5	20,2	100	8,89	100

В опыте с ячменем помещение растений на дистиллированную воду при pH 4,5 понизило урожай общей массы ячменя (по сравнению с урожаем растений при нахождении их на воде при pH 6,0) на 35,6%, а урожай зерна — на 46,3%. При этом имело место уменьшение абсолютного веса зерна и процента оплодотворения.

В опыте с яровой пшеницей подкисление воды с pH 6,5 до 4,5 понизило урожай общей массы и зерна на 41%. В этом опыте самое большое отрицательное действие кислой реакции воды сказалось на кущении яровой пшеницы. Если при помещении растений пшеницы на воду с pH 6,5 коэффициент кущения был равен 2,5, то при помещении периодически тех же растений на воду при pH 4,5 коэффициент кущения составил всего 1,4.

Из приведенных цифр ясно, что изменение реакции среды оказывает непосредственное влияние на растения. Изменение реакции среды оказывает влияние на кущение растений, процесс оплодотворения и на налив зерна (абсолютный вес).

Наряду с учетом урожая в наших опытах проведены анализы растений на содержание в них углеводов и азотистых веществ. Часть результатов этих анализов изложена в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что кислая реакция среды оказывает большое влияние на углеводный и белковый обмен в растениях. Подкисление реакции среды привело к тому, что в растениях накапливалось большее количество углеводов.

личество моносахаридов, а процесс их превращения в дисахариды и другие более сложные соединения задерживался. Кислая реакция среды задерживала образование белков в растениях.

Таблица 3

Влияние кислой реакции на содержание углеводородов и азотистых веществ у растений ячменя

рН воды, на которую помещали растения через сутки	Сахара (в % на сухое вещество)			Азот		
	редуцирующие	сахароза	сумма	белковый	небелковый	общий

Л и с т ь я

4,5	1,71	1,63	3,42	3,65	0,56	4,11
6,0	1,01	1,97	3,09	4,13	0,54	4,67

С т е б л и

4,5	4,05	4,93	9,23	4,78	0,74	2,52
6,0	2,48	1,66	4,22	2,01	1,01	3,02

Выводы. Для изучения непосредственного влияния реакции среды на растения проведены специальные опыты методом изолированного и периодического питания. Опыты показали, что изменение реакции среды оказывает непосредственное воздействие на растения. При этом под влиянием кислой реакции среды понижается урожай растений, нарушается процесс оплодотворения и налив зерна. Излишняя кислотность тормозит процесс образования белков и превращение моносахаридов в дисахариды и другие более сложные соединения.

Поступило  
7 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Голубев, Свойства почвы и отношение растений к реакции среды. Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ, 16, М., 1935. <sup>2</sup> М. К. Донтович, Научно-агрономич. журн., № 7—8 (1924). <sup>3</sup> Д. Н. Прянишников, добрение и урожай, № 1 (1931). <sup>4</sup> А. Асландер, Zs. Pflanzenernähr. Döng.odenkunde, 23, Н. 5/6 (1932). <sup>5</sup> А. Асландер, Soil Sci., № 3 (1952).

Т. И. КАПРАЛОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
СТАДИЙНОГО РАЗВИТИЯ КРАСНОГО КЛЕВЕРА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 7 XII 1958)

Основной задачей нашей работы было выявление различия в реакции отдельных растений красного клевера разного географического происхождения на влияние пониженных температур и различных световых режимов.

Имеются работы, в которых исследуется возможность прохождения кра- ным клевером стадии яровизации в семенах (1-3) и в состоянии молодых растений (4, 5). Изучалась реакция красного клевера на разные длины дня (6-8). Однако различия в степени озимости и в особенностях роста и развития на разных длинах дня у клеверов, сформировавшихся в различные условиях, остаются мало изученными.

В настоящей работе исследовалось 22 образца красного клевера *Trifolium pratense* L.: 1) одноукосные клевера — Хибинский 1, Приозерский, Бокситогорский, Осьминский, Сиворицкий 416, Конищевский, Казачинский; 2) двуукосные клевера — Лозовка, Заозерский, Приморский 28, Чуйский, Носовский, Подольский, Белоцерковский 3306, Итальянский; 3) дикорастущие образцы — Печорский, Павловский, Шушенский, Киргизский, Курский, Кавказский, Горно-Алтайский. Испытывалось также по одному образцу других видов клевера — Персидского (*Tr. resupinatum* L.) и Александрийского (*Tr. alexandrinum* L.).

Полевые и вегетационные опыты проводились в лаборатории физиологии растений Всесоюзного института растениеводства в г. Пушкине, Ленинградской обл.

Реакция красного и однолетних видов клевера на влияние пониженных температур. Семена клевера высевались в ящики 15 III. До конца апреля растения находились в теплице, где среднесуточная температура была 22—25°. 24 IV половина растений каждого образца 1-го и 2-го сроков посева выносилась на вегетационную площадку, остальные растения оставались в теплице. К этому времени растения имели по 2—3 сложных листа и высоту 6—10 см.

В период яровизации, с 24 IV по 1 VI, на вегетационной площадке наблюдались колебания температуры (от —1,5 до +15°), преобладающими среднесуточными температурами были +4, +6 и +11°. В теплице в это время колебания температуры от среднесуточной (23,5°) выражались в 2—3°.

В условиях пониженных температур у растений всех образцов сильно задерживался рост в высоту и образовывалось большое число листьев. Повышенные температуры теплицы способствовали интенсивному росту в высоту и слабому листообразованию.

Степень реакции образцов разного географического происхождения была различной. Растения одноукосных и северных дикорастущих образцов в условиях пониженной температуры по сравнению с контролем сильно задерживали рост в высоту и более интенсивно образовывали листья, чем растения двуукосных и южных дикорастущих образцов.

После того как все растения были пересажены в поле (1—2 VI), яровизованные растения всех образцов красного и других видов клевера постепенно перегнали контрольные растения по росту и по развитию.

уборке (173 день вегетации) различия в росте между яровизованными и контрольными растениями двухкосных образцов несколько падились, тогда как у большинства одноукосных — сохранились.

По темпу развития наблюдались большие различия между яровизованными и контрольными растениями. Это проявилось на всех фазах развития. Остановимся здесь подробнее на анализе данных для фазы цветения (табл. 1).

Некоторые данные по динамике цветения

Таблица 1

Группы клевера	Образец	Вариант опыта	Число цветущих раст. на 173 день вегет. (в %)	Число дней от всходов до цветения 1-го раст.	Число дней от всходов до массового цветения
одноукосные	Хибинский 1	Я	55	120	157
		Н	11	147	—
	Приозерский	Я	68	130	146
		Н	24	150	—
	Бокситогорский	Я	74	130	148
		Н	37	148	—
двухкосные	Сиворицкий 416	Я	88	130	143
		Н	74	144	155
	Приморский 28	Я	100	128	132
		Н	81	128	148
	Чуйский	Я	100	113	124
		Н	96	113	146
дикорастущие	Подольский	Я	100	113	128
		Н	97	113	144
	Печерский	Я	57	108	158
		Н	30	128	—
	Шушенский	Я	61	130	147
		Н	46	132	—
однолетние виды	Павловский	Я	98	120	133
		Н	70	126	146
	Александрийский	Я	100	113	128
		Н	100	113	120
	Персидский	Я	100	113	130
		Н	100	113	139

Приложение. Я — яровизированные, Н — неяровизированные, черта означает, что цветения не было.

Как видно из табл. 1, яровизация способствовала увеличению процента цветущих растений по сравнению с контролем в разной степени для клеверов из различных мест происхождения.

Яровизированные растения всех сортов начали цвети раньше, чем контрольные тех же сортов. Яровизация сократила период от начала цветения до массового цветения.

Под влиянием пониженных температур у всех образцов увеличилось число более зрелых (бурых и цветущих) головок на куст. В наибольшей степени по этим признакам пониженные температуры повлияли на одноукосные и северные дикорастущие образцы.

Мы считаем, что главной причиной более ускоренного темпа роста и развития, более дружного цветения, иного развития зеленой массы и генеративных органов у яровизированных растений клевера является влияние пониженной температуры на молодые растения клевера.

Основываясь на исследованных нами признаках, мы можем расположить все испытанные нами образцы по степени уменьшения их озимости в следующий ряд: Хибинский 1, Печорский, Приозерский, Бокситогорский, Сиворицкий 416, Павловский, Осьминский, Казачинский, Шушенский, Лозовка, Приморский 28, Чуйский, Киргизский, Носовский, Курский, Подольский, Горно-Алтайский, Итальянский.

Разная степень озимости у клеверов хорошо выражена и в пределах большой территории, разные части которой различаются по своим климатическим

тическим особенностям, рельефу и т. д. Так, на территории Ленинградской обл., в северной и восточной ее частях, характеризующихся более суровым климатом, произрастают более озимые клевера (Приозерский, Бокситогорский), чем в центральной и южной частях (Сиворицкий 416, Павловский Осьминский). Однолетние клевера Персидский, и особенно Александрийский оказались самыми яровыми. Для последнего это объясняется тем, что в местах формирования этого клевера в течение 290 дней в году температура не опускается ниже 15°. Следовательно, разная реакция на пониженные температуры, разная степень озимости образцов клевера связана с историей их формирования в определенных условиях среды.

Реакция красного и однолетних видов клевера на различные длины дня. Все испытанные образцы были разделены на 5 групп согласно географической широте места их формирования. В I группу вошли сорта Хибинский 1 и Печорский, произрастающие на 65—67° с. ш. II группу составили клевера Ленинградской обл. Конищевский (Ярославская область) и Казачинский (Красноярский край) произрастающие на 57—60° с. ш. В III группу вошли клевера БССР — Лозовка и Заозерский, а также дикорастущий из Красноярского края — Шушенский, произрастающие на 53° с. ш. В IV группу вошли киргизские клевера Кавказский, Итальянский, Приморский 28 и клевера Украины — Белоцерковский 3306, Носовский, Подольский, произрастающие на 42—50° с. ш. V группу составили образцы Персидский, Пунцовый, Александрийский и Открытозевый.

Семена клевера предварительно яровизировались: одноукосные и северные дикорастущие клевера в течение 50 дней при температуре от 0 до 2° двуукосные, южные дикорастущие и другие виды в течение 15 дней при температуре от 8 до 10°. Посев яровизированных семян был произведен 25 V в горшки. Через 3 дня после появления всходов опытные растения были разделены на четыре группы, которые были помещены на различные световые режимы: 1) непрерывное освещение, 2) естественное освещение 3) 14-часовой день, 4) 12-часовой день.

Различия между растениями отдельных вариантов опыта одних и тех же образцов обнаруживаются с момента образования боковых побегов. Укороченный 12-часовой день у всех образцов способствовал наиболее раннему появлению боковых побегов. С удлинением дня наступление образования побегов у клеверов все больше задерживалось (при непрерывном освещении на 4—6 дней позже, чем при 12-часовом освещении). Образцы I и II групп на 12-часовом дне по сравнению с непрерывным в большей степени ускоряли срок наступления образования побегов, чем образцы III—V групп. У образцов I—III групп на всех длинах дня образование побегов наступало раньше, чем у образцов IV и V групп. Следовательно, в момент образования боковых побегов реакция на укороченный день сильнее выражена у северных клеверов, чем у южных.

Через 9—13 дней после начала образования боковых побегов (38—44 день вегетации) было замечено, что укороченные дни (14- и 12-часовой) по сравнению с естественным и непрерывным днями у всех образцов способствуют наиболее интенсивному образованию побегов. У образцов I—II групп наибольшая интенсивность образования побегов была на 14-часовом дне, у образцов IV и V групп — на 12-часовом. При всех длинах дня интенсивность образования побегов была выше у образцов I—III групп, чем у образцов IV и V групп.

К этому времени (38—44 день вегетации) у всех образцов наиболее высокие растения с прямостоячей формой розетки оказались выращенным на непрерывном дне. При укороченных длинах дня интенсивность роста растений в высоту уменьшилась, причем форма розетки изменилась у образцов I и II групп до лежачей, у образцов III группы до полулежачей и до почти прямостоячей — у образцов IV группы. У образцов V группы при всех длинах дня форма розетки была прямостоячей. При всех длинах дня наиболь-

высоту имели клевера более южных широт (IV и V группы) и меньшую — северные (I—III группы).

Исследования корневой системы в это время показали, что у растений северных образцов (I—III группы) корневая система была лучше вита на 14-часовом дне, у растений IV и V группы — на 12-часовом.

Вышеперечисленные особенности развития опытных растений клевера укороченном дне имеют место при образовании у клеверов розетки осенне отрастания. Это показывает огромную роль укороченного светового в образовании розетки осеннего отрастания, в состоянии которой зимует клевер. Экспериментальные данные показали, что образование боковых побегов ускоряется и интенсивность образования побегов увеличивается у южных клеверов при более укороченных длинах дня, у северных — при более удлиненных. Исследования, проведенные в другие фазы развития, выявили еще более резкие различия в поведении с образцов, сформировавшихся в разных широтах, и наметили «критические» длины дня, определяющие развитие клеверов в фазе розетки.

Остановимся на некоторых данных, полученных при окончательном анализе растений в 1-й год жизни (табл. 2).

Таблица 2

Состояние растений клевера 1-го года жизни к концу вегетационного периода после выращивания при разной длине светового дня

№ уп- ты	Образец	Число растений в фазе розетки (в %)			Число растений в фазе цветения (в %)				
		24-часов., день	ест. день	14-часов., день	12-часов., день	24-часов., день	ест. день	14-часов., день	12-часов., день
I	Хибинский 1	0	50	100	100	50	0	0	0
	Печорский	30	100	100	100	40	0	0	0
II	Приозерский	0	34	100	100	100	0	0	0
	Бокситогорский	0	29	100	100	100	40	0	0
III	Шушенский	0	0	100	100	100	30	0	0
	Лозовка	0	0	100	100	100	60	0	0
IV	Носовский	0	0	0	100	100	100	50	0
	Чуйский	0	0	35	100	100	100	55	0
V	Открытозевый	0	0	75	85	100	100	10	0
	Александрийский	0	0	0	0	100	100	100	100

Данные табл. 2 показывают, что замедление роста и развития растений происходит при следующих длинах дня: у образцов I группы — при переходе от непрерывного к естественному летнему дню Ленинградской обл. (точнее, приблизительно к 19—18 час.). У образцов II группы — при переходе естественного летнего дня Ленинградской обл. к 14-часовому дню. У образцов III группы — на длине дня, близкой к 14 час. У образцов IV группы — на длине дня между 14 и 12 час. У образцов V группы — на длине дня, близкой к 12 час.

Полученные нами данные с полной достоверностью показывают, что у клеверов наблюдается способность образовывать розетку осенних боковых побегов и приостанавливать развитие на этой фазе при такой длине светового дня, которая соответствует длине дня в осенний период в месте формирования данного сорта.

Оренбургский сельскохозяйственный  
институт

Поступило  
25 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Церлинг, Химизация сол. земледелия, № 9, 64 (1934). <sup>2</sup> А. Р. Чепиго, Семеноводство, № 6, 34 (1935). <sup>3</sup> Е. К. Павленко, Яровизация, № 1—2, 7 (1938). <sup>4</sup> И. С. Травин, В. Д. Щербачева, Красный клевер, 1941. <sup>5</sup> Г. А. Соболев, Селекция и семеноводство, № 3, 33 (1948). <sup>6</sup> И. С. Крячков, Селекция и семеноводство, № 3, 15 (1936). <sup>7</sup> Е. И. Якушева, Докл. Всесоюзн. конф. по физиологии растений, в. 2 (1947). <sup>8</sup> Э. Г. Щульц, ДАН, 66, № 4 (1949).

